

Synthese
einiger neuer Alkylidenschwefeltetrafluoride,
 $F_4S = CR_2$,
und von 2, 2, 2-
Trifluorethylidinschwefeltrifluorid,
 $F_3S \equiv C - CF_3$

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Brigitte Pötter
aus Aachen
1983



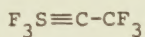


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546605_0009

Synthese

einiger neuer Alkylidenschwefeltetrafluoride, $F_4S=CR_2$,
und von 2,2,2-Trifluorethylidinschwefeltrifluorid,



INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Brigitte Pötter

aus Aachen

1983

1. Gutachter: Professor Dr. K. Seppelt

2. Gutachter: Professor Dr. G. Koßmehl

Tag der Promotion: 11.11.1983

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Seppelt für die freundliche Betreuung und das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr. G. Holzmann, Frau U. Ostwald und Frau M. Franke für die Aufnahme der Massenspektren,

Herrn Dr. W. Hunnius und Frau Oguntke für die Aufnahme einiger IR-Spektren,

Herrn D. Rusch und Herrn Th. Grelbig für die Darstellung einiger Ausgangsverbindungen,

Herrn H. Nies und Herrn A. Parlow für die Hilfe bei der Spektrensimulation und Herrn P. Genz für das Überlassen des dafür nötigen Computerprogramms und Frau U. Eckertz-Popp für die Photographie der Spektren.

Ebenso danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre kollegiale Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung	1
<u>Theoretischer Teil</u>	3
Synthese von $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$	3
- Reaktionen zur Darstellung von $\text{SF}_5-\text{CHCH}_3-\text{COOH}$	5
- Theoretische AB_4 -Spektren	6
- Reaktion von SF_5Cl mit $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{COR}$	8
- Etherspaltung zu $\text{SF}_5-\text{CHCH}_3-\text{COCl}$	10
- Darstellung von $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$	11
- Strukturmodelle	12
Zersetzung von $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$	14
Synthese von $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$	16
- Darstellung von $\text{SF}_5-\text{CHBr}-\text{CF}_3$	17
- Darstellung von $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$	17
Stabilität von $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$	
Versuche zur Darstellung von $\text{SF}_4=\text{CHC}_6\text{H}_5$	20
Zweifach substituierte Alkylidenschwefel- tetrafluoride	24
Synthese von $\text{SF}_4=\text{CCH}_3\text{CF}_3$	24
- Darstellung von $\text{SF}_5-\text{CCH}_3\text{Br}-\text{CF}_3$	24
- Darstellung von $\text{SF}_4=\text{CCH}_3\text{CF}_3$	25
Stabilität von $\text{SF}_4=\text{CCH}_3\text{CF}_3$	27
Versuche zur Darstellung von	
- $\text{SF}_4=\text{CBrCH}_3$	28
- $\text{SF}_4=\text{CFCH}_3$	31
- $\text{SF}_4=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	33
- $\text{SF}_4=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	34
- $\text{SF}_4=\text{C}=\text{CH}_2$ und $\text{SF}_4=\text{C}=\text{CF}_2$	37

Kernresonanzspektren der Alkylidenschwefel-	
tetrafluoride	39
- Chem. Verschiebung und Kopplungskonstanten	44
Allgemeine Stabilitätsbetrachtungen	47
Versuche zur HF-Eliminierung aus $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$	50
Darstellung von $\text{F}_3\text{S}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$	52

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Ausgangssubstanzen	54
Darstellung von	
- $\text{SF}_5\text{CH}_3\text{C}=\text{CORCl}$	56
- $\text{SF}_5-\text{CHCH}_3-\text{COCl}$	58
- $\text{SF}_5-\text{CHCH}_3-\text{COOH}$	60
- Silbersalz von $\text{SF}_5-\text{CHCH}_3-\text{COOH}$	61
- $\text{SF}_5-\text{CHBr}-\text{CH}_3$	62
- $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$	63
- $\text{SF}_5-\text{CHBr}-\text{CF}_3$	64
- $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$	66
Reaktion von	
- SF_5Cl mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{COR}$	67
- $\text{SF}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CORCl}$ und $\text{ClC}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CORSF}_5$ mit HBr	69
Darstellung von	
- $\text{SF}_5-\text{CHBr}-\text{COOCH}_3$	70
Reaktion von	
- $\text{SF}_5-\text{CHBr}-\text{COOCH}_3$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$	71
- SF_5Br mit Phenylldiazomethan	71
Darstellung von	
- $\text{SF}_5-\text{CCH}_3\text{Br}-\text{COCl}$	72
- $\text{SF}_5-\text{CCH}_3\text{Br}-\text{COOH}$	73
- $\text{SF}_5-\text{CCH}_3\text{Br}-\text{CF}_3$	74
- $\text{SF}_4=\text{CCH}_3\text{CF}_3$	75
- $\text{SF}_5-\text{CBr}_2-\text{CH}_3$	78

Reaktion von	Seite
- $\text{SF}_5\text{-CBr}_2\text{-CH}_3$ mit Pentyllithium	79
- " " Cu bzw. Fe	80
- " " Lithium	80
Reaktion von	
- $\text{SF}_5\text{-CFBr-CF}_3$ mit Butyllithium	80
- Thiobenzophenon mit Brom	81
- $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CBr-SBr}$ mit ClF	81
- $(\text{CF}_3)_2\text{C=C=O}$ mit SF_5Cl	82
- $\text{SF}_5\text{-CH=CF}_2$ und $\text{SF}_5\text{-CBr=CH}_2$ und $\text{SF}_5\text{-CJCH}_2$ mit Amalgamen, Organolithiumverbindungen und Metallen	85
Reaktion von	
- $\text{SF}_4\text{=CHCF}_3$ mit $\text{N}(\text{CH}_3)_3$	86
- " " $\text{SiF}_4\text{:N}(\text{CH}_3)_3$	87
- " " CsF	87
Darstellung von $\text{F}_3\text{S}\equiv\text{C-CF}_3$	87
Zusammenfassung der Ergebnisse	89
Literaturverzeichnis	90

Einleitung

Methylenschwefeltetrafluorid, $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ ¹⁾²⁾, ist der erste Vertreter einer völlig neuen Substanzklasse. Die Verbindung läßt sich formal von den Grundkörpern der Schwefelylide $(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SOCH}_2$ ³⁾⁴⁾ ableiten. Während jedoch diese Schwefelylide recht instabil sind - sie zerfallen bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit - erwies sich das farblose, gasförmige $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ als stabile Verbindung, die in Stahlgefäßen oder in Glasampullen unter Ausschluß von Licht monatelang unzersetzt aufbewahrt werden kann.

Durch die Substitution des Schwefels mit Fluor wird die Elektronendichte am Schwefel deutlich herabgesetzt. Dadurch verringert sich die ylidische Natur der Schwefel-Kohlenstoffbindung. Zahlreiche Strukturuntersuchungen am $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ ²⁾ haben bewiesen, daß die S-C-Bindung am besten als Doppelbindung beschrieben wird. Der ylidische Charakter äußert sich nur noch in der einheitlichen Additionsrichtung polarer Verbindungen.

$\text{SF}_4=\text{CH}_2$ zerfällt bei Lichteinwirkung in SF_4 und Ethylen. Mit Halogenen reagiert es unter SF_4 -Abspaltung zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen:



Methylenschwefeltetrafluorid zeigt damit carbenanalogue Reaktionen¹⁾⁵⁾.



Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, weitere Vertreter dieser neuen interessanten Substanzklasse herzustellen. Bisher waren alle Versuche, Moleküle des Typs $\text{SF}_4=\text{CHX}$ zu synthetisieren, gescheitert.

Die Substituenten am doppelt gebundenen Kohlenstoff sollten einen Einfluß auf die Stabilität des Moleküls haben, indem sie durch positive oder negative Induktionseffekte die Basizität des Kohlenstoffs verändern.

Durch geeignete Wahl der Substituenten ließe sich dann der Zerfall in SF_4 und das entsprechende Carben fördern oder verhindern und eventuell eine den Carbenkomplexen der metallorganischen Chemie vergleichbare Chemie betreiben.

Mit $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ sind einige Versuche, durch HF-Abspaltung das unbekannte Molekül $\text{SF}_3\equiv\text{CH}$ zu synthetisieren, unternommen worden, jedoch ohne Erfolg.

Daher ist es von großem Interesse, ob durch einen Substituenten X die Acidität des verbleibenden Protons so gesteigert werden kann, daß durch Reaktion mit Basen eine HF-Abspaltung zu $\text{SF}_3\equiv\text{CX}$ möglich wird.

Theoretischer Teil

Mehrere Versuche, eine Verbindung des Typs $\text{SF}_4=\text{CHX}$ darzustellen, sind beschrieben worden⁵⁾. Es zeigte sich, daß eine direkte Substitution am $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ mit den bisher durchgeführten Versuchen nicht zu realisieren ist. Da das Methylschwefeltetrafluorid durch Halogen-Lithium-Austausch an $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{Br}$ und anschließender LiF-Eliminierung hergestellt wird, lag der Gedanke nahe, eine entsprechende Ausgangsverbindung SF_5CHBrX zu synthetisieren, mit der die gleiche Reaktion zum gewünschten Produkt möglich sein sollte.



Als einzige Verbindung dieser Art konnte bisher SF_5CHBr_2 hergestellt werden, das aber mit Organolithiumverbindungen nicht in der gewünschten Weise reagierte⁵⁾.

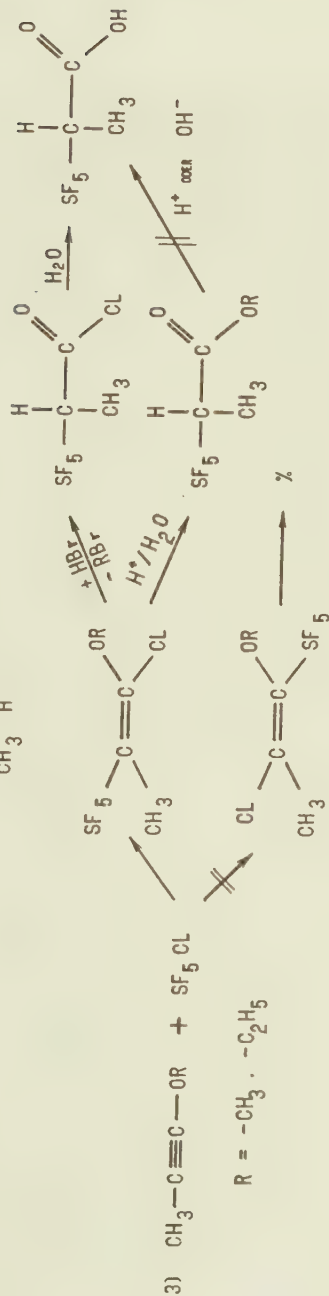
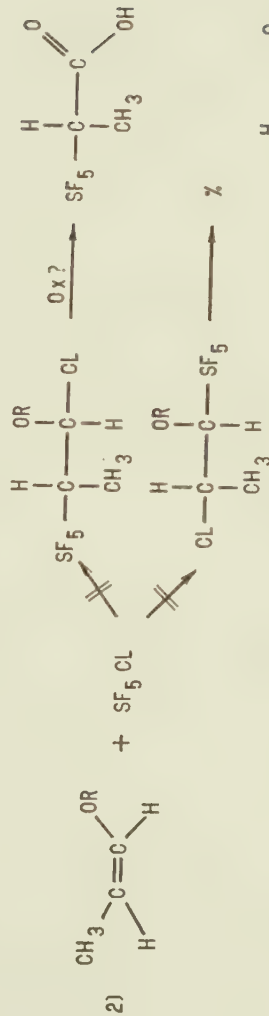
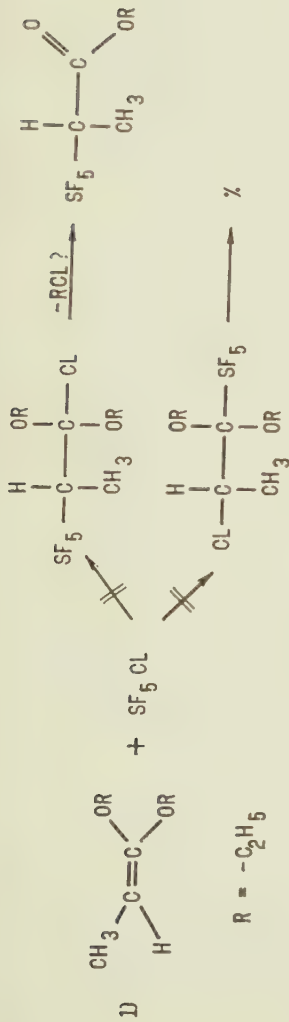
Synthese von Ethylidenschwefeltetrafluorid⁶⁾

Der erste Schritt zur Darstellung von Alkylschwefelpentafluoriden ist meistens die Addition von SF_5Cl an ungesättigte Systeme⁷⁾⁸⁾. Die Überlegungen zur Synthese von $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$ führten nun dahin, daß der Substituent X ($=\text{CH}_3$) schon im

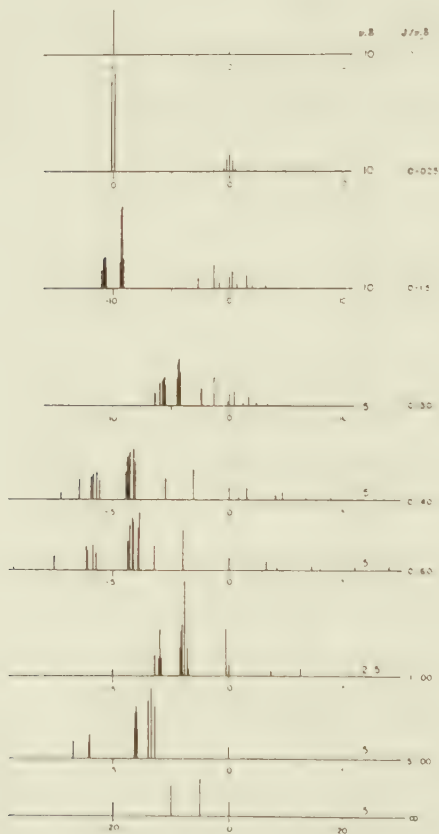
Molekül vorhanden sein müßte, wenn die Addition von SF_5Cl erfolgt. Darüberhinaus muß ein einfacher Abbau des Kohlenstoffgerüstes möglich sein, wie zum Beispiel der bei der Darstellung von $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ angewendete Hunsdiecker-Abbau des Silbersalzes der Pentafluorosphwefelessigsäure.

Zur Darstellung von Ethylidenschwefeltetrafluorid war es also erst einmal notwendig, die 2-Pentafluorosphwefelpropionsäure, $\text{SF}_5\text{-CHCH}_3\text{-COOH}$, zu synthetisieren.

Die dazu eingeschlagenen Reaktionswege sind folgendem Schema zu entnehmen:



Ob die Addition von SF_5Cl an ein ungesättigtes System erfolgreich verlaufen ist oder nicht, läßt sich am besten mit Hilfe der ^{19}F -NMR-Spektroskopie feststellen. Die 5 Fluoratome der Alkylschwefelpentafluoride ergeben ein typisches AB_4 -Spektrum:

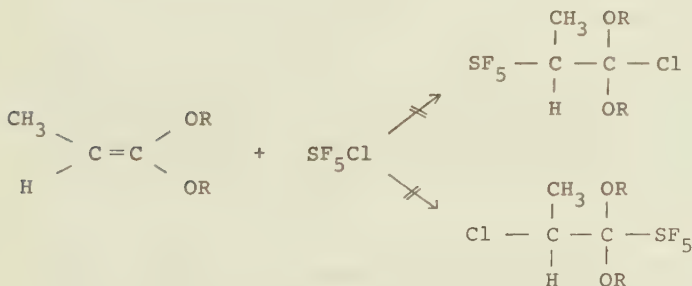


theoretische AB_4 -Spektren aus Literatur 9)

Die 4 äquatorialen Fluoratome F_B koppeln mit dem axialen Fluoratom F_A . Ist die Differenz der chemischen Verschiebungen größer als die Kopplungskonstante J_{AB} , erhält man ein Spektrum 1. Ordnung, und ist der R-Wert ($R = J_{AB}/\nu_A - \nu_B$) kleiner als 1,5, ist das Spektrum im allgemeinen sofort als AB_4 -Spektrum zu erkennen und nach der Methode von Harris und Packer exakt ausmeßbar¹⁰⁾.

Normalerweise findet außerdem eine 1H - ^{19}F -Kopplung der Protonen des Alkylrestes mit den 4 äquatorialen Fluoratomen statt und infolgedessen erscheint im Protonenspektrum mindestens ein Quintett.

Nach Reaktionsschema 1) wird versucht, SF_5Cl an Methylketendiethylacetal zu addieren. Die NMR-Spektren der Reaktionsprodukte zeigen weder ein AB_4 -Spektrum noch ein Multiplett in der Protonenresonanz. Wahrscheinlich ist eine Cl-F-Addition erfolgt mit anschließender Abspaltung von Ethylfluorid unter Bildung von 1-Chlor-propionsäureethylester.



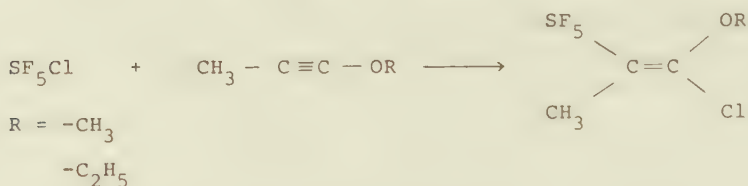
Auch die Umsetzung von SF_5Cl mit $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOEt}$ nach Schema 2) führt hauptsächlich zu Cl-F-Additionsprodukten. Es

findet nur eine geringfügige Umsetzung zu verschiedenen die SF_5 -Gruppe enthaltenden Verbindungen statt.



Es wurde kein Versuch zur Trennung und weiteren Identifizierung gemacht.

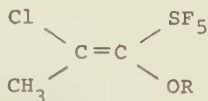
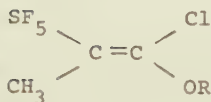
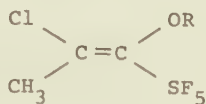
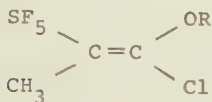
Ein weiterer Zugang zu Ethylidenschwefeltetrafluorid könnte die Addition von SF_5Cl an Methylacetylenether^{11) 12)} sein. Vorversuche ergaben, daß eine selektive Reaktion erfolgt.



1-Methyl-1-pentafluoroschwefel-2-chloro-2-ethoxyäthylen kann mit Ausbeuten von mehr als 80% dargestellt werden, wenn man den Reaktionskolben mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt.

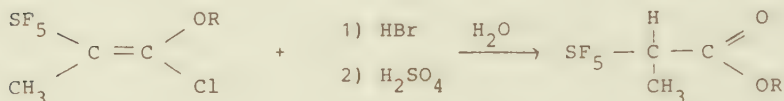
Die Additionsrichtung von SF_5Cl an Methylacetylenether ist analog zur Addition von SF_5Cl an Methoxyacetylen⁵⁾ solcherart, daß die SF_5 -Gruppe an den elektronenreichen Kohlenstoff, das Chloratom an den elektronenärmeren Kohlenstoff addiert.

Dieses Verhalten legt einen radikalischen Additionsmechanismus nahe. Man kann in diesem Fall mit der NMR-Spektroskopie keine sofortige Entscheidung darüber fällen, welches der möglichen Isomeren



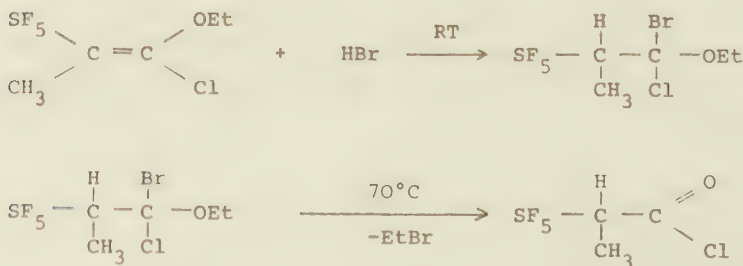
entsteht, da sich in allen Fällen die SF_5 -Gruppe an einem quartären C-Atom befindet und weder im Protonenspektrum noch im B_4 -Teil des Fluorspektrums eine Feinaufspaltung durch ^1H - ^{19}F -Kopplung erwartet werden kann. Erst der nächste Reaktionsschritt, nämlich die Etherspaltung zu 2-Pentafluorosphelpropionylchlorid (s.S.10) ergab eindeutig, daß eines der gewünschten Isomeren (links) entstanden ist. Dieses Isomere kann in der E- oder in der Z-Anordnung auftreten (links oben und unten). Es wurde nur eine Anordnung beobachtet, aber die Zuordnung blieb offen. Das ist für die Weiterreaktion jedoch irrelevant.

Die Umsetzungen mit wäßriger HBr, mit HBr in Eisessig und mit konzentrierter Schwefelsäure führten zu 2-Pentafluoroschwefelpropionsäureethylester in unterschiedlichen Ausbeuten und auch teilweise zur Zersetzung.



Der entstandene Ester konnte aber nicht weiter verwendet werden, denn Versuche sowohl zur sauren als auch zur basischen Hydrolyse führten zur vollständigen Zersetzung.

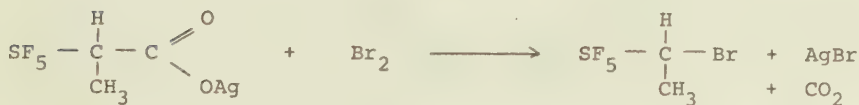
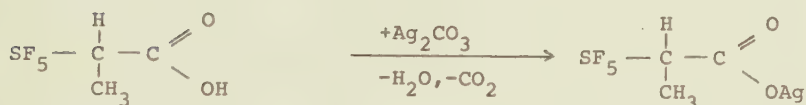
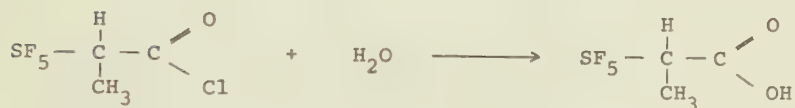
Die Darstellung des Säurechlorids wird erreicht durch Reaktion mit wasserfreier HBr. Bei Raumtemperatur erfolgt die Addition von HBr an die Doppelbindung, bei 70°C wird Ethylbromid unter Bildung von 2-Pentafluoroschwefelpropionylchlorid abgespalten.



Der Verlauf dieser Zweistufenreaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt, das Zwischenprodukt aber nicht isoliert.

Zur Erzielung guter Ausbeuten ist ein 5-facher molarer Überschuß an HBr erforderlich. Ist der Bromwasserstoff nicht absolut wasserfrei, beobachtet man wieder eine teilweise Umsetzung zu $\text{SF}_5\text{-CHCH}_3\text{-COOEt}$.

Ausgehend vom Säurechlorid erfolgt die Synthese von $\text{SF}_4\text{=CHCH}_3$ analog zur Darstellung von $\text{SF}_4\text{=CH}_2$ nach folgendem Schema:

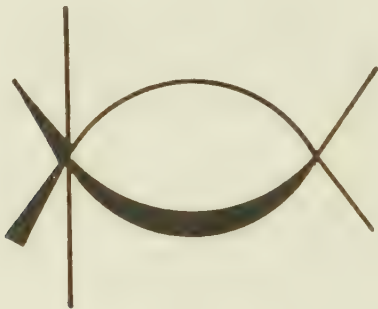


Alle Zwischenstufen können eindeutig durch die NMR-Spektren charakterisiert werden.

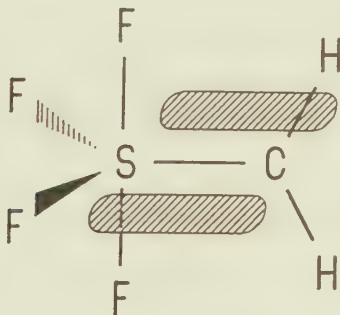
$\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$ ist eine übelriechende Flüssigkeit. Der Siedepunkt beträgt $+27^\circ\text{C}$.

Die Struktur von $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt²⁾. Zwei einfache Modellvorstellungen erlauben die Annahme, daß die Struktur von $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$ derjenigen des Methylenschwefeltetrafluorids entspricht:

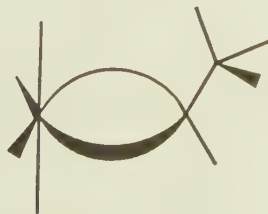
Erklärt man das Zustandekommen dieser Struktur mit der Kondensation eines Oktaeders und eines Tetraeders, ist es klar, daß die beiden Wasserstoffatome in der Ebene der axialen Fluoratome liegen:



Wendet man die VSEPR-Theorie an, so betrachtet man den Platzbedarf der π -Orbitalwolken und erkennt, daß die äquatoriale Position für diese Orbitale energetisch günstiger sein muß. Daraus ergibt sich zwangsläufig, daß die Wasserstoffatome oder im Falle des Ethylidenschwefeltetrafluorids die Methylgruppe und der Wasserstoff in der Ebene der axialen Fluoratome liegen:



Die NMR-Spektren von $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$ beweisen den Strukturvorschlag. Das kompliziert erscheinende Aufspaltungsmuster läßt sich als A_2BCXY_3 -System erklären, siehe Kapitel "Kernresonanzspektren der Alkylidenschwefeltetrafluoride", Seite 42.



Zersetzung von Ethylidenschwefeltetrafluorid

Im Vergleich zu Methylschwefeltetrafluorid ist $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$ deutlich instabiler. Während $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ bei Raumtemperatur in Stahlgefäßen oder in Glasampullen unter Ausschluß von Licht aufbewahrt werden kann, ist bei Ethylidenschwefeltetrafluorid schon nach einigen Tagen selbst bei -78°C eine beginnende Zersetzung festzustellen.

Zur Untersuchung der Zersetzungsprodukte wird eine Probe $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$ in einer abgeschmolzenen Glasampulle bei Raumtemperatur normaler Tageslichteinstrahlung ausgesetzt. Schon nach 1 bis 2 Tagen färbt sich die farblose Flüssigkeit vollkommen schwarz. Als Zersetzungsprodukte werden mit Hilfe von IR- und NMR-Spektren folgende Verbindungen nachgewiesen:

SiF_4 , SOF_2 , CH_3CHF_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SF}_5$ ¹³⁾, und spurenweise $\text{FSOCF}_2\text{CH}_3$; hauptsächlich aber entsteht eine große Menge eines schwarzen polymeren Feststoffs.

Die Bildung von SiF_4 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SF}_5$ ist einfach zu erklären: SiF_4 entsteht durch Reaktion von sich bildendem HF mit dem Glas. Läßt man die Zersetzung in einem Kel-F-Gefäß stattfinden, kann HF direkt nachgewiesen werden.

Ethylschwefelpentafluorid bildet sich durch Addition von HF an noch unumgesetztes SF_4CHCH_3 .



Die Bildung von CH_3CHF_2 ist ein Hinweis darauf, daß $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$ in Methylcarben und SF_4 zerfällt. Dadurch erklärt sich auch die Bildung von SOF_2 , das durch Hydrolyse von SF_4 entsteht.

Die Substitution eines Protons im $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ durch eine Methylgruppe, eine Gruppierung mit +I-Effekt, wirkt sich also destabilisierend auf das Molekül aus.

Die Stabilität von SF_4CH_2 im Vergleich zu $(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2$ kommt dadurch zustande, daß die Fluoratome die Elektronendichte am Schwefel und somit auch am Kohlenstoff herabsetzen und als Folge davon die durch das nucleophile Zentrum bedingte Reaktionsfreudigkeit der Ylide verringern. Die Methylgruppe hebt diesen Effekt zum Teil wieder auf.

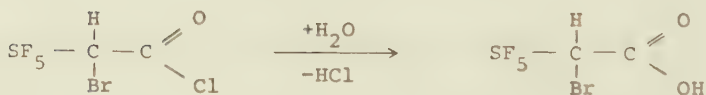
Die gegenteilige Auswirkung, also die nochmalige Verminderung der Elektronendichte am ylidischen Kohlenstoff, müßte ein Substituent mit -I-Effekt haben. Die Stabilität sollte sich gegenüber $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ erhöhen.

Die nächste Aufgabe bestand nun darin, ein SF_4CHX herzustellen, in dem X solch einen elektronenziehenden Substituenten darstellt.

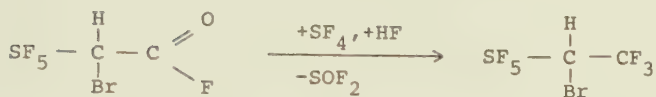
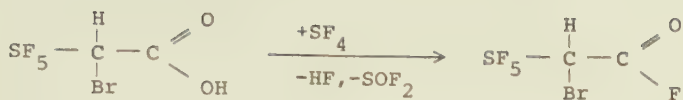
Synthese von 2,2,2-Trifluorethylidenschwefeltetrafluorid

Zur Darstellung von $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ nach der bewährten Methode durch Reaktion mit Organolithiumverbindungen braucht man als Ausgangsverbindung $\text{SF}_5-\text{CHBr}-\text{CF}_3$.

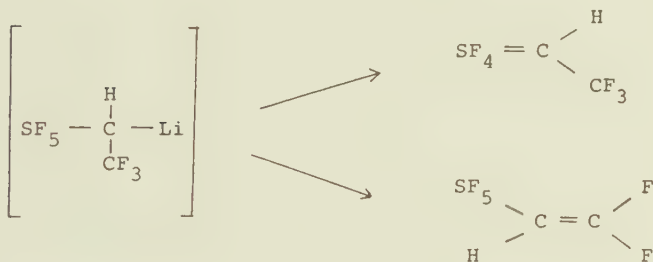
Die Darstellung der Trifluormethylverbindung $\text{R}-\text{CF}_3$ durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäure $\text{R}-\text{COOH}$ mit Schwefeltetrafluorid unter Bildung von SOF_2 und HF ist eine klassische Methode ¹⁴⁾. Die Carbonsäure $\text{SF}_5-\text{CHBr}-\text{COOH}$ wird folgendermaßen hergestellt ⁵⁾:



$\text{SF}_5-\text{CHBr}-\text{COOH}$ und SF_4 reagieren auch mit langen Reaktionszeiten und erhöhten Temperaturen nur bis zum Säurefluorid $\text{SF}_5-\text{CHBr}-\text{COF}$. Die vollständige Umsetzung zu $\text{SF}_5-\text{CHBr}-\text{CF}_3$ gelingt durch Zusatz von einigen Gramm wasserfreier HF nach folgendem Schema:



Die Reaktion von $\text{SF}_5\text{-CHBr-CF}_3$ mit Butyllithium erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie die Darstellung von $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$. Intermediär bildet sich wiederum das Lithiumsalz



Hier gibt es nun zwei verschiedene Möglichkeiten zur LiF -Abspaltung. Das Fluoridion kann sowohl aus der SF_5 -Gruppe als auch aus der CF_3 -Gruppe abstrahiert werden. Im ersten Fall würde sich das gewünschte $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ bilden und im anderen Fall das schon bekannte Isomere $\text{SF}_5\text{-CH=CF}_2$ ¹⁵⁾.

Die NMR-Spektren der Reaktionsprodukte zeigen neben Butan und Hexan, das Lösungsmittel für Butyllithium, beide Isomere $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ und $\text{SF}_5\text{CH}=\text{CF}_2$. Die Integration der Spektren ergibt ein Isomerenverhältnis von ziemlich genau 1:1.

Die im weiteren Verlauf dieser Arbeit durchgeführten Versuche mit $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ zeigten, daß $\text{SF}_5\text{CH}=\text{CF}_2$ das thermodynamisch stabilere Isomere ist (Reaktion mit CsF , Seite 51). Das gleichzeitige Auftreten beider Isomere muß also das Resultat einer kinetisch kontrollierten LiF -Eliminierungsreaktion sein.

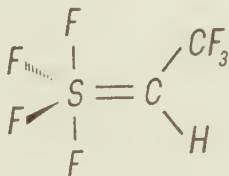
Durch Destillation über eine 30 cm lange Drehbandkolonne konnte weder eine vollständige Abtrennung der Kohlenwasserstoffe noch eine Trennung der Isomeren erzielt werden. Es erfolgte lediglich eine Anreicherung des $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ in den niedriger siedenden Fraktionen.

Die vorliegende Mischung aus Schwefelfluoriden und Kohlenwasserstoffen bildet bei tiefen Temperaturen 2 Phasen. Durch Abpipetieren der oberen Kohlenwasserstoffphase bei -78°C kann eine fast vollständige Abtrennung erreicht werden. Die Isomeren werden durch eine sorgfältige Destillation über eine 1 m lange Drehbandkolonne mit 24 theoretischen Böden getrennt.

2,2,2-Trifluorethylidenschwefeltetrafluorid ist eine farblose Flüssigkeit, deren Siedepunkt $+17^\circ\text{C}$ und deren Schmelzpunkt -98°C beträgt. Auch hier fällt wie bei $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ und $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$ der außerordentlich unangenehme Geruch auf.

Die Auswertung der komplizierten NMR-Spektren ist im Gegensatz zu $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$ nur noch durch Computersimulation möglich (siehe Kapitel "Kernresonanzspektren der Alkylidenschwefeltetrafluoride" Seite 42).

$\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ besitzt offensichtlich die gleiche Struktur wie Ethylidenschwefeltetrafluorid und verursacht ein Spektrum des Typs $\text{A}_2\text{BCD}_3\text{X}$.



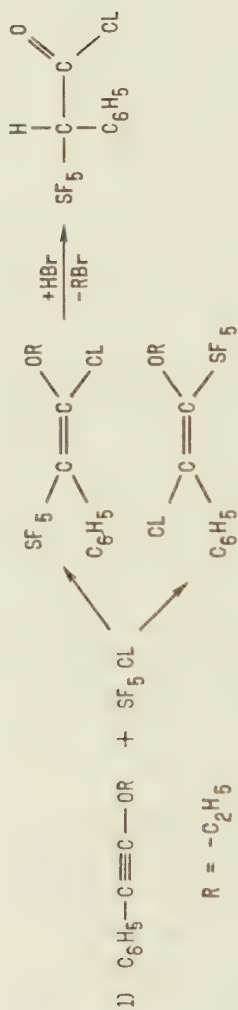
Stabilität von $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$
 =====4=====3

Mit der Substitution eines Protons durch eine Trifluormethylgruppe ist die Stabilität des Moleküls im Vergleich zu $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ erwartungsgemäß erhöht worden.

$\text{SF}_4=\text{CH}_2$ kann nur unter Lichtausschluß unzersetzt aufbewahrt werden, anderenfalls erfolgt Zersetzung in SF_4 und Ethylen. Im Gegensatz dazu bleibt $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ auch nach monatelanger Aufbewahrung bei Raumtemperatur und normaler Tageslichteinstrahlung unverändert. Selbst mehrstündige Bestrahlung mit einer fokussierbaren Quecksilberhochdrucklampe führt zu keinerlei Veränderung im NMR-Spektrum. Auch nach längerem Erhitzen auf 100 bis 120°C kann keine Zersetzung nachgewiesen werden. Eine Hydrolyse mit H_2O bei Raumtemperatur findet nicht statt.

Als Erklärung für diese außerordentliche Stabilitätserhöhung gegenüber $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ dient die Tatsache, daß durch die Einführung einer elektronenziehenden Gruppe der ohnehin schwach ausgeprägte nucleophile Charakter des Kohlenstoffs weiter vermindert worden ist. Von einem ylidischen Charakter der Doppelbindung kann wohl noch weniger die Rede sein als beim $\text{SF}_4=\text{CH}_2$.

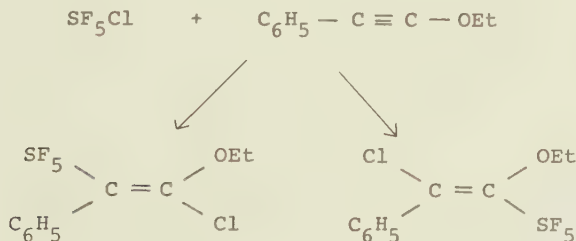
Versuche zur Darstellung von $\text{SF}_4=\text{CHC}_6\text{H}_5$



Ebenso wie die Trifluormethylgruppe weist auch die Phenylgruppe einen negativen Induktionseffekt auf. Aufgrund der mit $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ gemachten Erfahrungen kann man daher erwarten, daß eine Verbindung $\text{SF}_4=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ im Vergleich zu $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ stabilisiert ist. Der -I-Effekt der Phenylgruppe ist kleiner als der -I-Effekt der CF_3 -Gruppe, aber $\text{SF}_4=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ sollte stabil genug sein, um bei normaler Handhabung keine Zersetzungsprodukte zu liefern. Man erwartet außerdem einen gegenüber $\text{SF}_4=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ erhöhten Siedepunkt, so daß die Verbindung bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegen sollte.

Mehrere Versuche zur Darstellung von Benzylidenschwefeltetrafluorid wurden gemacht.

Die Addition von SF_5Cl an Phenylacetylenethylether¹⁸⁾ in CFCl_3 unter UV-Bestrahlung ergibt 2 verschiedene SF_5 -Verbindungen und außerdem Cl-F-Additionsprodukte. Wahrscheinlich ist die Addition des SF_5 -Restes an den der Phenylgruppe benachbarten Kohlenstoff sterisch behindert, so daß auch eine Addition in die andere Richtung erfolgt.



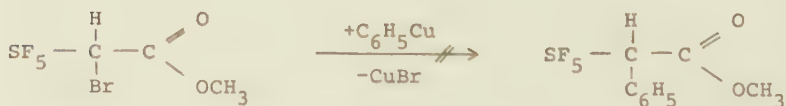
Die Trennung dieser beiden Pentafluor Schwefelverbindungen durch Destillation über eine Drehbandkolonne war nicht möglich.

Auch nach Addition von HBr sind noch 2 AB_4 -Spektren nachzuweisen. Diese Verbindungen ließen sich ebenfalls nicht voneinander trennen. Bei der Destillation über eine Mikro-Spaltrohrkolonne wurde außerdem eine langsame Zersetzung beobachtet.

Da es nicht gelungen war, die SF_5 -Gruppe selektiv an die Phenylverbindung zu addieren, sollte jetzt versucht werden, den Phenylring in eine Pentafluor Schwefelverbindung einzuführen. Eine der Methoden zur Darstellung von organischen Phenylverbindungen ist die Umsetzung von Halogeniden mit Phenylkupfer¹⁹⁾:



Als Ausgangsverbindung für diese Reaktion bietet sich das $SF_5-CHBr-COOH$ ⁵⁾ an. Um eine Reaktion mit dem aciden Proton der Carbonylgruppe zu vermeiden, wurde der Methylester der Säure hergestellt.



Nach beendeter Reaktion konnte nur die Ausgangsverbindung nachgewiesen werden.

Eine dritte Möglichkeit, Benzylidenschwefeltetrafluorid darzustellen, könnte die Addition von SF_5Br an Phenylcarben sein, das sich aus Phenyldiazomethan²¹⁾ unter Freisetzung von Stickstoff bildet.

Phenyldiazomethan ist eine dunkelrote Flüssigkeit, die sich bei der Reaktion mit SF_5Br unter Gasentwicklung sofort entfärbt. Die ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte deuten darauf hin, daß der aromatische Ring teilweise fluoriert worden ist. Ein AB_4 -Spektrum ist nicht nachzuweisen. Im Protonenspektrum erscheinen nur Signale im aromatischen Bereich.

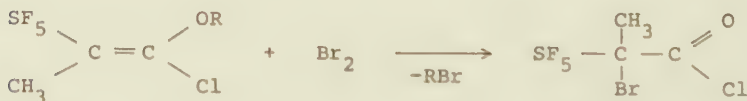


Zweifach substituierte Alkyldenschwefeltetrafluoride

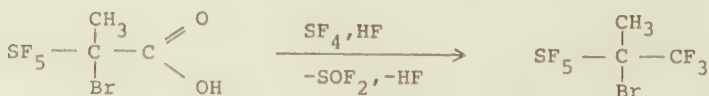
Nachdem es nun gelungen war, Verbindungen des Typs $\text{SF}_4=\text{CHX}$ herzustellen, sollten auch Synthesen von $\text{SF}_4=\text{CXY}$ und $\text{SF}_4=\text{CX}_2$ möglich sein. Die erste Voraussetzung dafür ist, daß die erforderlichen Vorstufen SF_5-CBrXY und $\text{SF}_5-\text{CBrX}_2$ zugänglich sind. Solche zweifach substituierten Moleküle sollten weiterführende Aussagen über Substituenteneinflüsse und Stabilitäten dieser neuen Verbindungsklasse ermöglichen.

Synthese von 1,1,1-Trifluorisopropylidenschwefeltetrafluorid

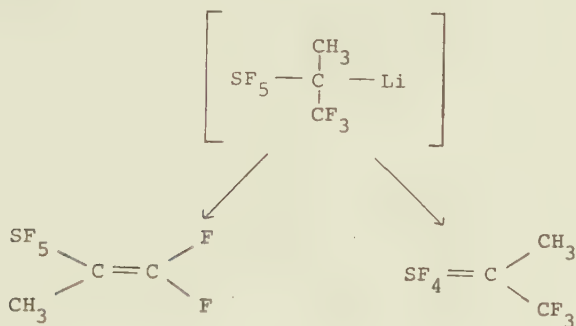
Führt man die Etherspaltung von $\text{SF}_5(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CORCl}$ nicht mit HBr durch, sondern addiert an die Doppelbindung Brom, erhält man 2-Brom-2-pentafluoroschwefelpropionylchlorid, $\text{SF}_5-\text{CBrCH}_3-\text{COCl}$.



Die Hydrolyse des Propionylchlorids ergibt die entsprechende Carbonsäure und diese kann analog zur Darstellung von $\text{SF}_5-\text{CHBr}-\text{CF}_3$ mit SF_4 und HF im Autoklaven umgesetzt werden.



2-Brom-1,1,1-trifluor-2-pentafluoroschwefelpropan, $\text{SF}_5\text{-CBrCH}_3\text{-CF}_3$, reagiert wie $\text{SF}_5\text{-CHBr-CF}_3$ mit Butyllithium über das intermediäre Lithiumsalz zu 2 Isomeren. Auch in diesem Fall beträgt das Isomerenverhältnis ziemlich genau 1:1.

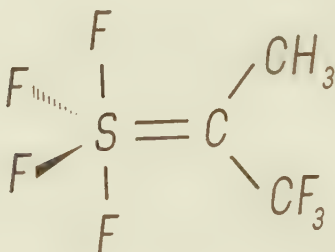


Schmelz- und Siedepunkt der farblosen Flüssigkeit haben sich erwartungsgemäß gegenüber $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ erhöht: Fp. $-89,7^\circ\text{C}$
Kp. $+41,0^\circ\text{C}$

Durch Abpipettieren der Kohlenwasserstoffphase bei -78°C läßt sich keine gute Trennung der Schwefelfluoride von den Nebenprodukten wie Butan und Hexan erzielen, denn durch die eingeführte Methylgruppe hat sich die Löslichkeit der Schwefelfluoride in Kohlenwasserstoffen erhöht. Auch eine sorgfältige Destillation über eine 1 m-Drehbandkolonne führte nur zur Anreicherung des Kohlenwasserstoffs in den ersten Fraktionen, nicht zu einer Trennung.

Ein analysenreines Produkt erhält man durch präparative Gaschromatographie mit einer Halocarbonsäule.

Die Struktur von $\text{SF}_4=\text{CCH}_3\text{CF}_3$ sollte den Strukturen von $\text{SF}_4=\text{CH}_2$, $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$ und $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ entsprechen und wiederum durch die NMR-spektren zu beweisen sein (siehe Kapitel "Kernresonanzspektren der Alkylidenschwefeltetrafluoride" Seite 42).



Stabilität von $\text{SF}_4=\text{CCH}_3\text{CF}_3$
=====

Die Stabilität von $\text{SF}_4=\text{CCH}_3\text{CF}_3$ wird von zwei sich überlagernden Einflüssen bestimmt.

Die Methylgruppe übt nachgewiesenermaßen einen destabilisierenden Einfluß aus, die Trifluormethylgruppe erhöht die kinetische Stabilität.

Hängt also die Stabilität des Moleküls von der Größe des positiven oder negativen Induktionseffektes ab, erwartet man, daß der Einfluß der Trifluormethylgruppe gegenüber dem Einfluß der Methylgruppe überwiegt und die neue Verbindung nicht mehr so stabil ist wie $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$, aber immer noch wesentlich inerte als $\text{SF}_4=\text{CH}_2$. Die Untersuchungen beweisen, daß der Einfluß der CF_3 -Gruppe in der Tat überwiegt.

Auch $\text{SF}_4=\text{CCH}_3\text{CF}_3$ kann monatelang ohne Zersetzung in Glasampullen aufbewahrt werden, ohne daß Zersetzungsprodukte nachzuweisen sind.

Sowohl mehrstündige Bestrahlung mit der Quecksilberhochdrucklampe als auch Erhitzen auf 100 bis 120°C haben Verunreinigungen durch Zersetzung kleiner 1% zur Folge.

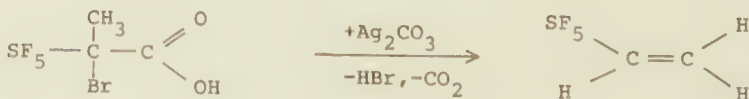
Ebenso wie bei $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ findet keine Hydrolyse statt.

Die bisher beschriebenen Synthesen beweisen, daß Moleküle des Typs $\text{SF}_4=\text{CHX}$ und $\text{SF}_4=\text{CXY}$ dann hergestellt werden können, wenn einerseits die Substituenten X und Y Alkyl- oder Perfluoralkylgruppen darstellen und wenn es andererseits möglich ist, die für den Brom-Lithium-Austausch erforderliche Ausgangsverbindung zu synthetisieren.

Die folgenden Versuche sollen Aufschluß darüber geben, ob der Wasserstoff im $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ auch durch andersgeartete Substituenten, wie zum Beispiel Halogene, zu ersetzen ist.

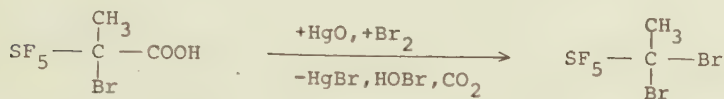
Versuche zur Darstellung von $\text{SF}_4=\text{CBrCH}_3$

Die Ausgangsverbindung für den 1. Versuch zur Darstellung von $\text{SF}_4=\text{CBrCH}_3$ ist $\text{SF}_5-\text{CBr}_2-\text{CH}_3$, das aus $\text{SF}_5-\text{CBrCH}_2-\text{COOH}$ hergestellt werden soll. Beim Versuch, das Silbersalz dieser 2-Brom-2-pentafluoroschwefelpropionsäure herzustellen, um mit einem Hunsdiecker-Abbau das zweite Bromatom einzuführen, wurde eine HBr-Abspaltung beobachtet. Wahrscheinlich hat sich Vinylschwefelpentafluorid, $\text{SF}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ ⁷⁾, gebildet, das aufgrund seines relativ niedrigen Siedepunktes (41°C) schon während der Reaktion zusammen mit CO_2 entweicht. In der wäßrigen Phase konnte jedenfalls keine SF_5 -Verbindung mehr nachgewiesen werden.

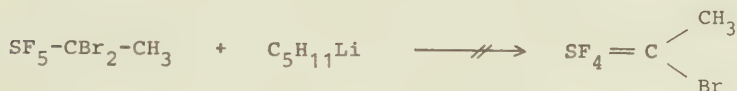


Die Darstellung von 1,1-Dibrom-1-pentafluoroschwefelethan

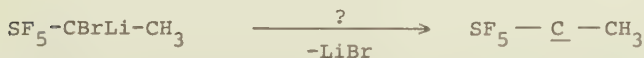
gelingt nach einer modifizierten Hunsdiecker-Reaktion mittels Quecksilberoxid²²⁾:



Die anschließende Reaktion zur BrF-Abspaltung wurde mit der für einen einzigen Brom-Lithium-Austausch erforderlichen Menge Pentyllithium ausgeführt. Man beobachtete eine exotherme Reaktion, aber $\text{SF}_4=\text{CBrCH}_3$ befand sich nicht unter den Reaktionsprodukten.

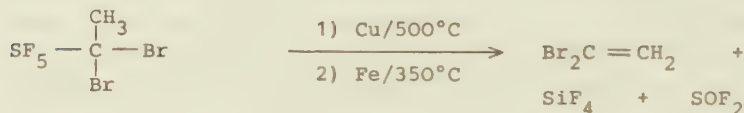


Es könnte sein, daß sich das gewünschte Produkt schon bei -100°C bildet und das Pentyllithium mit dem noch im Molekül vorhandenen Bromatom weiterreagiert. In Übereinstimmung mit dieser Annahme steht die Tatsache, daß die Ausgangsverbindung teilweise zurückgewonnen wird. Es kann aber auch sein, daß eine α -Eliminierung stattfindet:



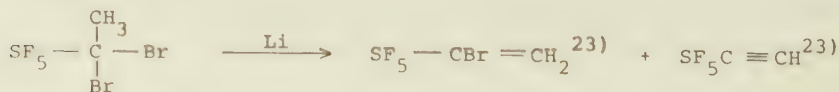
Die Umlagerungsprodukte dieses eventuell entstehenden Carbens könnten mit Pentyllithium in nicht kontrollierbarer Weise weiterreagieren. Auch in diesem Fall würde sich Ausgangsverbindung zurückgewinnen lassen.

Eine weitere Möglichkeit zur Halogenabspaltung bietet die Reaktion mit Metallen:



Dieser Versuch wurde sowohl im Quarzrohr als auch im Edelstahlrohr mit verschiedenen Metallen und bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, aber in allen Fällen erhielt man das gleiche Ergebnis (siehe obere Reaktionsgleichung).

Die Reaktion von $\text{SF}_5\text{-CBr}_2\text{-CH}_3$ mit Lithium-Puder in Ether führte ebenfalls nicht zur BrF -Abspaltung, sondern es wurde unter anderem HBr eliminiert.

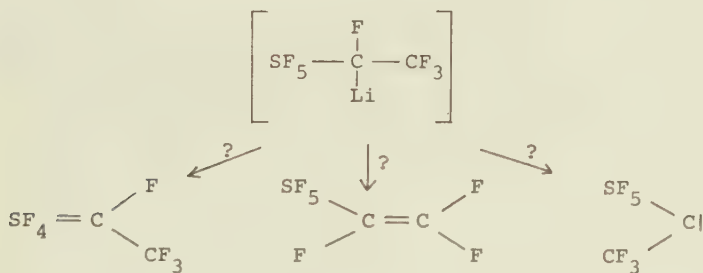


Möglicherweise wirken sich der +I-Effekt der Methylgruppe und der +M-Effekt des Bromatoms gemeinsam dahingehend aus, daß das $\text{SF}_4 = \text{CBrCH}_3$ so instabil wird, daß es nicht isoliert werden kann.

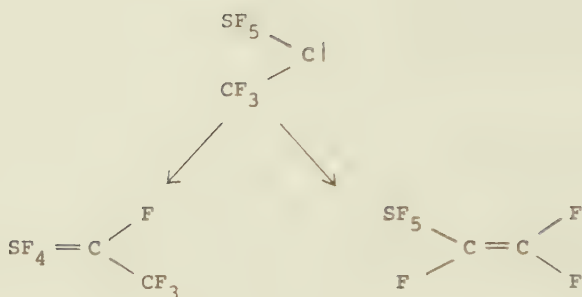
Versuch zur Darstellung von $\text{SF}_4=\text{CFCF}_3$
 =====

Am Beispiel von $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ wurde gezeigt, daß durch die Tri-
 fluormethylgruppe eine Stabilisierung des Moleküls erreicht
 werden kann. Auch der Ersatz des Brom durch Fluor kann even-
 tuell eine Stabilisierung bewirken. Der +M-Effekt von Fluor
 ist zwar größer als der von Brom, aber der negative Indukti-
 onseffekt überwiegt. Aufgrund dieser Überlegungen wurde die
 Synthese von $\text{SF}_4=\text{CFCF}_3$ versucht.

Die Ausgangsverbindung für die Reaktion mit Butyllithium ist
 $\text{SF}_5-\text{CFBr}-\text{CF}_3$ ²⁴⁾. Bei -100°C sollte sich intermediär das Li-
 Salz bilden, das drei verschiedene Möglichkeiten zur LiF-
 Eliminierung hat:



Das eventuell entstehende Carben kann bei der Umlagerung wie-
 derum zwei verschiedene Produkte bilden.



Die Reaktion von $\text{SF}_5\text{-CFBr-CF}_3$ mit Butyllithium ist äußerst heftig und schon bei -100°C färbt sich der Kolbeninhalt dunkelbraun. Nach Aufarbeitung wurde nur Ausgangsverbindung nachgewiesen.

Um zumindest die Carbenbildung zu vermeiden, die ja vielleicht diesen heftigen und unkontrollierten Reaktionsverlauf nach sich zieht, wird dem Lösungsmittel ein bestimmter Prozentsatz Tetrahydrofuran zugesetzt, was nach Köbrich²⁵⁾ die intermediären Carbenoide stabilisieren und die α -Eliminierung verhindern soll. Doch auch mit dieser Methode wurde kein besseres Ergebnis erzielt.

Versuche zur Darstellung von Molekülen des Typs $\text{SF}_4=\text{CX}_2$

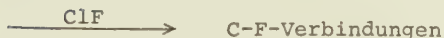
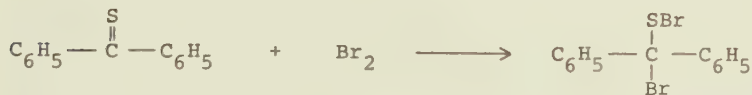


Um auch ein Alkylidenschwefeltetrafluorid mit zwei gleichen Substituenten zu erhalten, wurde die Synthese von Diphenylmethylenschwefeltetrafluorid versucht.

Ein mögliches Ausgangsprodukt für die Darstellung von $\text{SF}_4=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ könnte Thiobenzophenon²⁶⁾ sein. Durch Addition von Brom an Thiobenzophenon sollte sich Diphenylsulfenylbromid darstellen lassen. Der Schwefel könnte dann mit ClF zur 6-wertigen Stufe oxidiert werden.

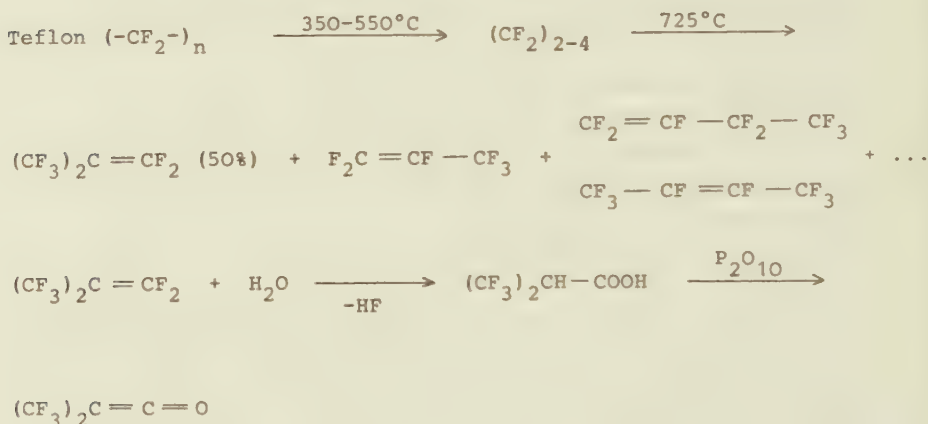
Die Dibromverbindung wurde in $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ als Lösungsmittel hergestellt, und ohne weitere Aufarbeitung wurde bei -78°C Chlormonofluorid durch diese Lösung geleitet.

Eine SF_5 -Verbindung war nicht nachzuweisen, im NMR-Spektrum erscheinen nur Signale zwischen 100 und 200 ppm, die darauf hindeuten, daß der aromatische Ring fluoriert worden ist.





Als Ausgangsverbindung für die Darstellung von Perfluoriso-
propylidenschwefeltetrafluorid sollte Bis-trifluormethylketen
dienen, das folgendermaßen hergestellt wird²⁹⁾:



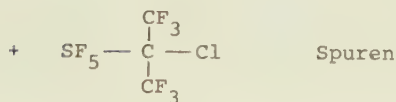
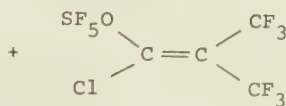
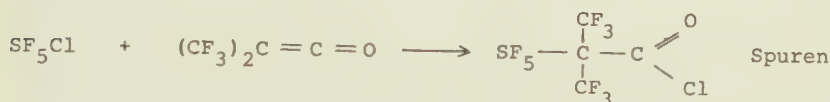
Durch Pyrolyse von Teflon und anschließender Tieftemperatur-
destillation wird Perfluorisobuten hergestellt²⁷⁾. Nach einer
Patentvorschrift²⁸⁾ erhält man daraus durch Einleiten in ein
Wasser-Aceton-Gemisch die Hexafluoroisobuttersäure, die mit
Phosphorpentoxid unter Wasserabspaltung zum Keten weiter-
reagiert.

An dieses Bis-trifluormethylketen sollte nun SF_5Cl unter Bil-
dung des entsprechenden Säurechlorids addiert werden.

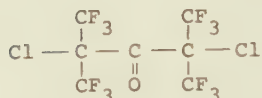
Das Keten erweist sich jedoch als sehr reaktionsträge. Weder durch Erwärmen noch durch langwellige UV-Bestrahlung wird eine Addition von SF_5Cl erreicht. Aus allen Versuchen werden Keten und SF_5Cl unverändert zurückgewonnen.

Erst die Bestrahlung mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe in der Gasphase führt zu einer Reaktion. Diese Lampe strahlt UV-Licht der Wellenlänge 254 nm aus und trifft damit genau die S-Cl-Absorptionsbande.

Die Reaktionsprodukte werden gaschromatographisch voneinander getrennt und mit Hilfe der Massenspektroskopie und durch NMR- und IR-Spektren identifiziert:



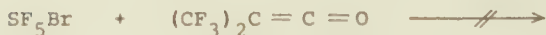
Neben $\text{SF}_5(\text{CF}_3)_2\text{CCl}$ findet man als Verunreinigung, die auch gaschromatographisch nicht abgetrennt werden kann, eine Verbindung, die wahrscheinlich durch CO-Abspaltung vom dimeren Keten und anschließender Chlor-Addition entsteht:



Die Bestrahlung mit hartem UV-Licht liefert so viel Energie, daß außer der gewünschten Verbindung zu viele Nebenprodukte entstehen. Da außerdem innerhalb des breiten Spektrums an Reaktionsprodukten das Säurechlorid nur spurenweise entsteht, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

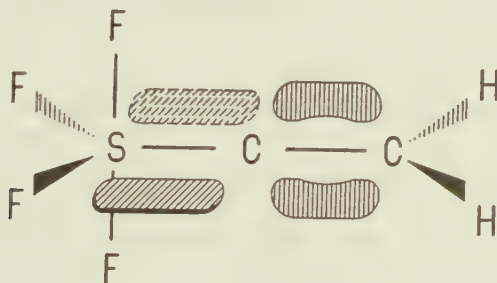
Bromschwefelpentafluorid ist reaktiver als SF_5Cl , deshalb wurde versucht, das Bis-Trifluormethylketen mit SF_5Br umzusetzen.

Bei verschiedenen Temperaturen, unterschiedlichen Reaktionszeiten und mit oder ohne UV-Bestrahlung findet als einzige Reaktion die Zersetzung von SF_5Br in S_2F_{10} und Brom statt.

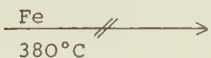
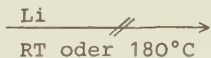
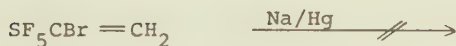


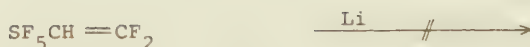
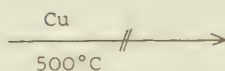
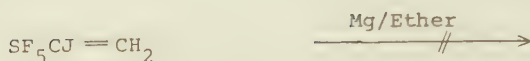
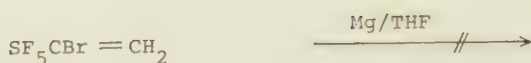
Versuche zur Darstellung von $\text{SF}_4=\text{C}=\text{CH}_2$
 =====

Mittlerweile sind einige SF_5 -Vinylidenverbindungen, wie zum Beispiel $\text{SF}_5\text{CBr}=\text{CH}_2$ ²²⁾, $\text{SF}_5\text{CI}=\text{CH}_2$ ³⁰⁾ oder $\text{SF}_5\text{CH}=\text{CF}_2$ ¹⁵⁾, bekannt, aus denen sich durch HF-, JF- oder BrF-Eliminierung ein heteroallylisches System darstellen lassen müßte. Verbindungen dieser Art sind strukturell insofern sehr interessant, als hier aller Voraussicht nach die beiden Wasserstoffatome in der Ebene der äquatorialen Fluoratome der SF_4 -Gruppe liegen. Das läßt sich wiederum am einfachsten mit der VSEPR-Theorie verdeutlichen, wenn man den Platzbedarf der π -Orbitalwolken ins Auge faßt:



Folgende Versuche zur Synthese wurden durchgeführt:





Bei den Pyrolysen ist neben der Ausgangsverbindung manchmal spurenweise SiF_4 nachzuweisen.

Bei den Reaktionen in Lösungsmitteln ist ebenfalls nur die Ausgangsverbindung nachzuweisen.

Bei Umsetzungen mit Organolithiumverbindungen findet wahrscheinlich eine Reaktion des sich intermediär bildenden Lithiumsalzes mit weiterem Pentyl- oder Hexyllithium statt.

Kernresonanzspektren der Alkylidenschwefeltetrafluoride

Die ^{19}F und ^1H -NMR-Spektren der neuen Alkylidenschwefeltetrafluoride wurden durch Computersimulation³³⁾ ausgewertet. Die berechneten Spektren bestätigen $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$ als ein A_2BCXY_3 -System, ebenso $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ als ein $\text{A}_2\text{BCD}_3\text{X}$ - und $\text{SF}_4=\text{CCH}_3\text{CF}_3$ als ein $\text{A}_2\text{BCD}_3\text{X}_3$ -System und dienen somit als Strukturbeweis. Sowohl die berechneten als auch die gemessenen NMR-Spektren sind auf den Seiten 43 bis 46 abgebildet.

Die Erklärung für das Zustandekommen der Spektren ist folgende:

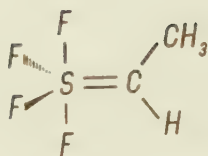
Die Schwefel-Kohlenstoff-Doppelbindung verhindert die freie Drehbarkeit um die S-C-Achse. Das bewirkt, daß die axialen Fluoratome (B und C) magnetisch und chemisch nicht äquivalent sind und daraus resultiert eine unterschiedliche Kopplung zu den Substituenten am doppelt gebundenen Kohlenstoff. Das kompliziert erscheinende Aufspaltungsmuster soll am Beispiel von $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$ genauer erklärt werden:

Das ^{19}F -NMR-Spektrum ist aufgrund der großen Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der einzelnen Fluoratome deutlich in drei Teile gegliedert und zwar in einen F_A -Teil (äquatoriale Fluoratome), einen F_B -Teil und einen F_C -Teil.

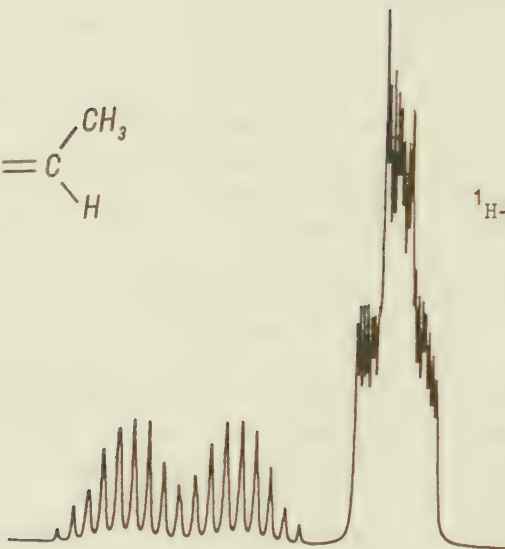
Für F_A gilt:

Es entsteht ein Dublett durch Kopplung mit F_B , welches durch Kopplung mit F_C wiederum in ein Dublett aufgespalten wird. Eine weitere Dublettaufspaltung erfolgt durch Kopplung mit $=\text{CH}$ und schließlich erhält man eine nochmalige Aufspaltung in ein Quartett durch die Kopplung mit $\text{C}-\text{CH}_3$.

Entsprechendes gilt für F_B und F_C . Die Spektren von $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ und $\text{SF}_4=\text{CCH}_3\text{CF}_3$ erklärt man genauso.



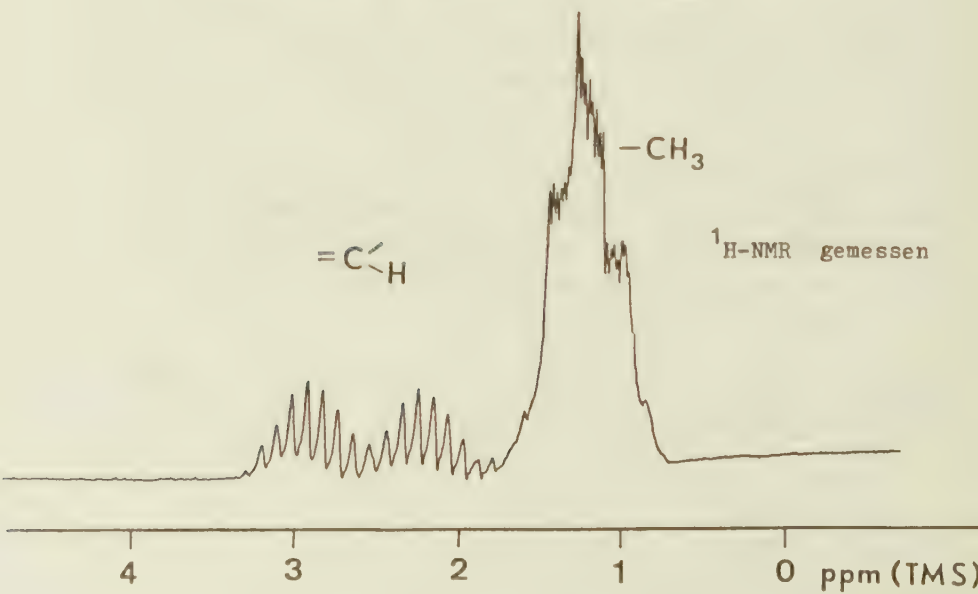
¹H-NMR simuliert

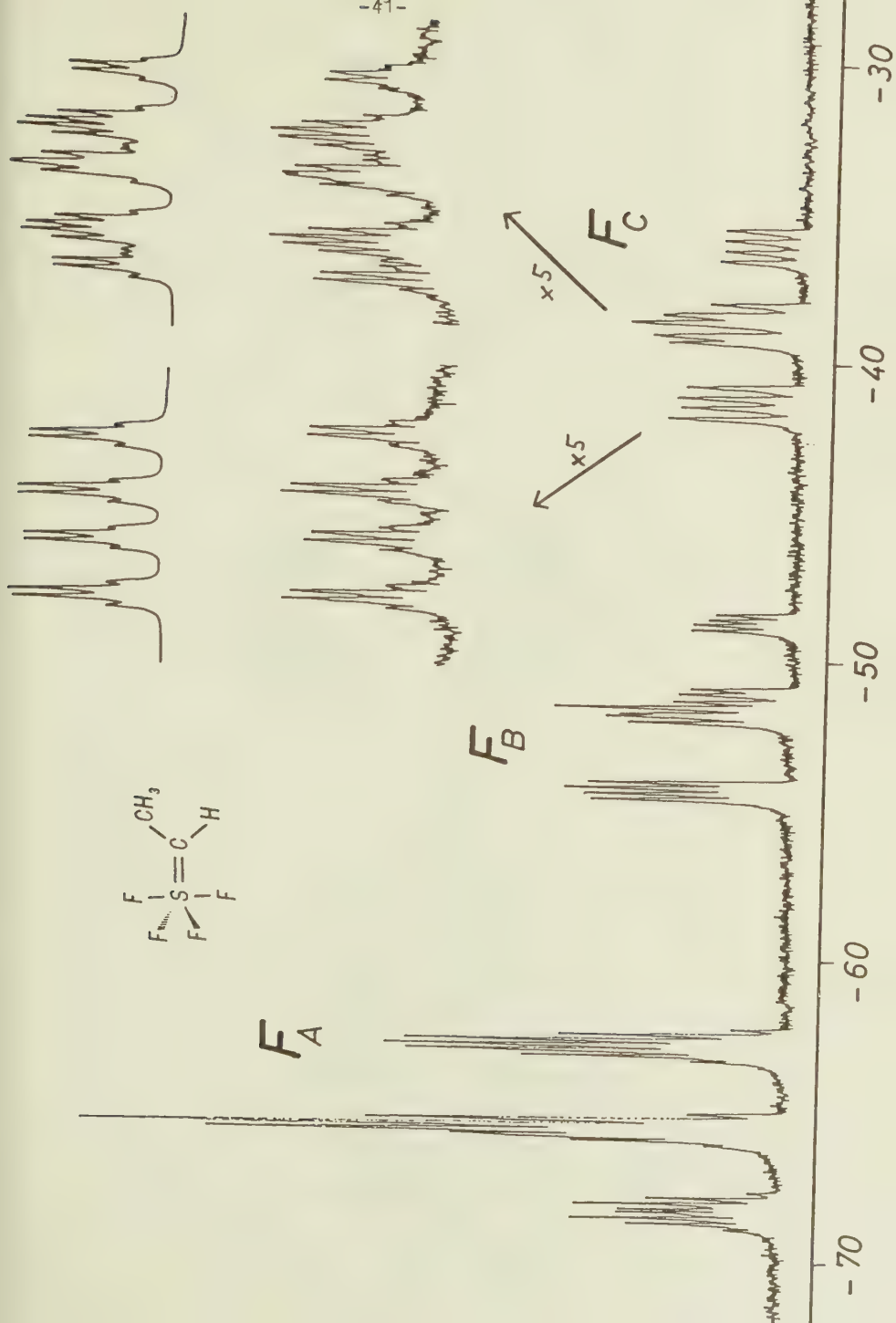
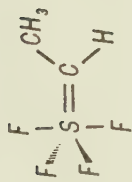


=C<H

-CH₃

¹H-NMR gemessen





^{19}F 10 Hz

Gemessen

^{19}F 100 Hz

^1H 10 Hz

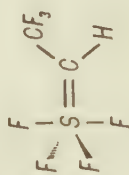
-42-

C-F

S-F

C-H

simuliert

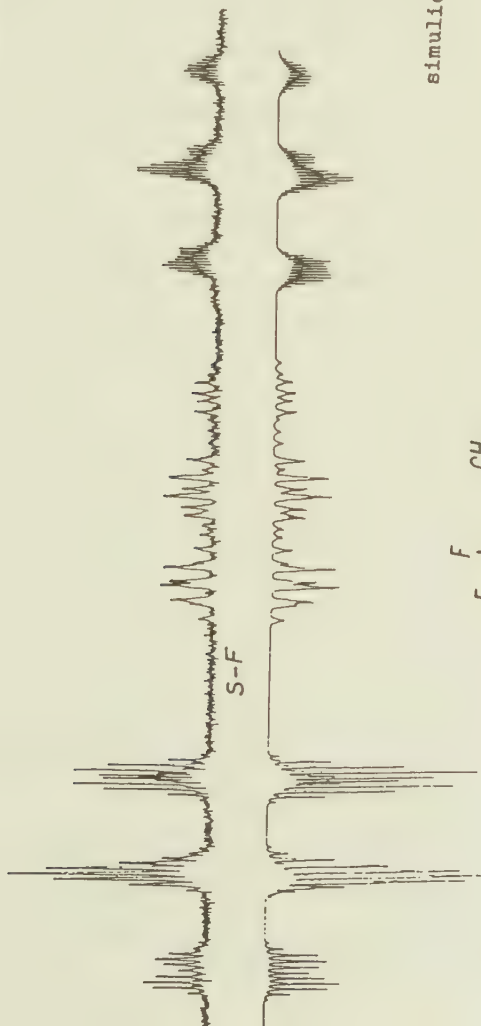


^{19}F 25 Hz

^1H 10 Hz

gemessen

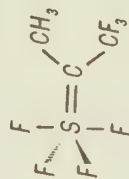
simuliert



S-F

C-F

C-H



Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten

In den folgenden Tabellen sind die durch den Computer berechneten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Alkylidenschwefeltetrafluoride zusammengefaßt.

Der Überblick macht deutlich, daß bei allen Molekülen für gleichartige Kopplungen Werte gleicher Größenordnung auftreten. Die zahlenmäßig größten Werte haben die Kopplungen zwischen den axialen und den äquatorialen Fluoratomen. Die kleinsten Werte findet man für die Kopplungen zwischen den Substituenten am doppelt gebundenen Kohlenstoff und für die Kopplungen zwischen axialen Fluoratomen und Alkyl- oder Perfluoralkylgruppen.

Die Werte für die Kopplungen zwischen axialen Fluoratomen und cis- und trans-ständigem Wasserstoff wurden willkürlich zugeordnet und zwar in Analogie zu den bei Olefinen beobachteten Kopplungskonstanten: der jeweils größere Wert wurde der trans-Kopplung und der jeweils kleinere Wert wurde der cis-Kopplung zugeordnet.

Eine andere Übereinstimmung findet man darin, daß die einander entsprechenden Kopplungskonstanten entweder immer positiv oder immer negativ sind. Die Ausnahme bilden die Kopplungskonstanten zwischen F_{eq} und $-CF_3$ und zwischen $-CH_3$ und $-CF_3$ im $SF_4=CCH_3CF_3$. Das Spektrum wurde mit positiven Werten berechnet, es ist aber sehr wahrscheinlich, daß die Berechnung mit negativen Werten auch richtig wird.

Bei den chemischen Verschiebungen stellt man erwartungsgemäß ähnliche Übereinstimmungen fest. Allerdings gilt hier genauso wie für die Kopplungskonstanten, daß eine endgültige Zuordnung der axialen Fluoratome erst getroffen werden kann, wenn eine der axialen Positionen durch einen anderen Substituenten ersetzt worden ist.

Zusammenfassend läßt sich jedoch feststellen, daß die Zuordnungen für $SF_4=CH_2$ bezüglich der Kopplungskonstanten, die aufgrund mangelnder vergleichbarer Substanzen nur willkürlich sein konnte, bestätigt worden ist.

Tab. I: Kopplungskonstanten [Hz]

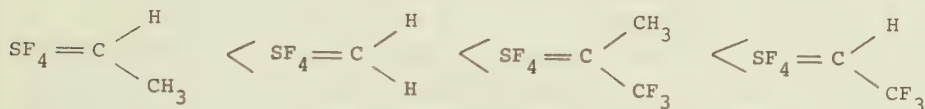
	$\text{SF}_4=\text{CH}_2$ ²⁾	$\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$	$\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$	$\text{SF}_4=\text{CCH}_3\text{CF}_3$
$J_{\text{F}_{\text{eq}}\text{F}_{\text{ax}}}$ $J_{\text{F}_{\text{ax}}\text{F}_{\text{ax}}}$	154,4 18,8	151,9; 159,3 16,2	149,5; 157,4 17,5	159,1; 156,1 13,9
$J_{\text{F}_{\text{eq}}\text{H}}$ $J_{\text{F}_{\text{eq}}\text{CH}_3}$ $J_{\text{F}_{\text{eq}}\text{CF}_3}$	10,5 - -	11,1 10,5 -	9,55 - -6,72	- 9,29 ($\pm$?) 10,04
$J_{\text{F}_{\text{ax}}\text{H}_{\text{cis}}}$ $J_{\text{F}_{\text{ax}}\text{H}_{\text{trans}}}$ $J_{\text{F}_{\text{ax}}\text{CH}_3\text{cis}}$ $J_{\text{F}_{\text{ax}}\text{CH}_3\text{trans}}$ $J_{\text{F}_{\text{ax}}\text{CF}_3\text{cis}}$ $J_{\text{F}_{\text{ax}}\text{CF}_3\text{trans}}$	-9,7 -58,1 - - - -	-11,5 -39,4 -2,9 -1,7 - -	-10,53 -43,51 - - -19,47 -10,27	- - -5,1 -2,9 -32,8 -10,2
$J_{\text{H-H}}$ $J_{\text{H-CH}_3}$ $J_{\text{H-CF}_3}$ $J_{\text{CH}_3-\text{CF}_3}$	1,55 - - -	- 5,7 - -	- - -5,06 -	- - - $\pm$ (?) 1,3

Tab. II: Chemische Verschiebung [ppm]

	$\text{SF}_4 = \text{CH}_2^{2)}$	$\text{SF}_4 = \text{CHCH}_3$	$\text{SF}_4 = \text{CHCF}_3$	$\text{SF}_4 = \text{CCH}_3\text{CF}_3$
F _{eq}	-59,0	-65,3	-56,5	-66,7
F _{ax}	-53,6	-51,4; -38,6	-51,5; -47,8	-56,1; -46,6
H	2,6	2,5	3,3	-
CH ₃	-	1,2	-	1,9
CF ₃	-	-	57,3	53,8

Allgemeine Stabilitätsbetrachtungen

Betrachtet man die unterschiedliche Haltbarkeit aller bisher bekannten Alkylidenschwefeltetrafluoride, stellt man eine zunehmende Stabilität in folgender Reihenfolge fest:



Die Stabilität dieser Verbindungen hängt innerster Linie davon ab, in welchem Maß die Substituenten die Elektronendichte am doppelt gebundenen Kohlenstoff erhöhen oder vermindern: Mit der Abnahme des nucleophilen Charakters des Kohlenstoffs steigt die Stabilität des Moleküls.

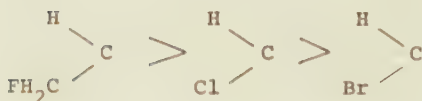
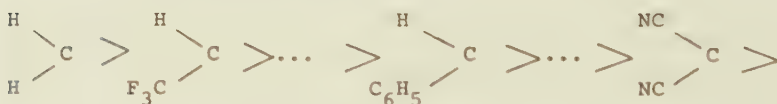
Schwefelylide liefern bei Bestrahlung Carbene²⁾. Im Fall von $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ und $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$ reicht schon Tageslicht zur Zersetzung in SF_4 und das entsprechende Carben aus. Bei $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ und $\text{SF}_4=\text{CCH}_3\text{CF}_3$ kann auch durch UV-Bestrahlung kein Zerfall erreicht werden. Dieses Verhalten läßt gewisse Rückschlüsse auf die Stabilität von Carbenen zu.

Für Carbene läßt sich keine absolut gültige Reaktivitätsreihe aufstellen, sondern man kann mit verschiedenen Theorien höchstens die Energieniveaus der Molekülorbitale berechnen³¹⁾. Durch spektroskopische Untersuchungen kann die Singulett-

oder Triplett-Struktur der Carbene im Grundzustand oder im angeregten Zustand bewiesen werden. Bei solchen Untersuchungen stellt sich heraus, daß CH_2 am besten durch die Triplett-Struktur und CF_2 am besten durch die Singulett-Struktur beschrieben wird. CF_2 ist wesentlich stabiler als CH_2 . Auch durch Vergleich der Reaktionsweisen und -geschwindigkeiten bestimmten Reaktionspartnern gegenüber können die Carbene in Beziehung zueinander gebracht werden.

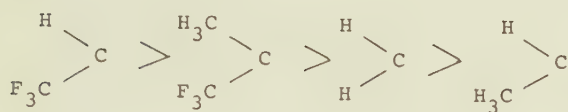
Man kann zum Beispiel die Einschiebungsreaktionen in C-H-Bindungen untersuchen:

Das Insertionsverhältnis in primäre, sekundäre und tertiäre C-H-Bindungen ist für jedes Carben charakteristisch. Es hängt von der Stabilität eines Carbens ab und kann daher zu Reaktivitätsbestimmungen herangezogen werden. Derartige Auswertungen experimenteller Ergebnisse liefern dann eine steigende Selektivität oder abnehmende Reaktivität der wichtigsten Carbene³²⁾:



Betrachtet man nun die Carbene, die beim Zerfall der Alkylidenschwefeltetrafluoride entstehen und stellt die Theorie auf, daß die Moleküle um so stabiler sind, je reaktiver das entsprechende

Carben ist, erhält man folgende Reihe mit abnehmender Reaktivität:



Diese Reihenfolge widerspricht der obigen im Fall von Methylen und Trifluormethylcarben, ist aber naheliegender, wenn man bedenkt, daß Carbene im einfachsten Fall als elektronenarme Systeme zu betrachten sind, die durch +I-Substituenten ($-\text{CH}_3$ im Methylcarben) und +M-Substituenten (Fluor im Difluorcarben) stabilisiert und durch -I-Substituenten destabilisiert werden.

Unter diesem Aspekt kann man Voraussagen über die Stabilität von Alkylidenschwefeltetrafluoriden machen. Brom- und Fluor-substituierte Vertreter, deren Synthese im Verlauf dieser Arbeit ja auch versucht wurde, sind wahrscheinlich recht instabil. Dabei muß man natürlich berücksichtigen, daß alle hier gemachten Aussagen über Stabilitäten von Alkylidenschwefeltetrafluoriden rein qualitativer Natur sind.

Versuche zur HF-Eliminierung aus $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ =====

Ein wichtiges Ziel der Arbeiten über Alkylidenschwefeltetrafluoride war, durch gezielte HF-Eliminierung das unbekannte Molekül $\text{F}_3\text{S}\equiv\text{CH}$ oder ein entsprechendes $\text{F}_3\text{S}\equiv\text{CX}$ zu synthetisieren. Dies gelang jedoch bei $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ weder durch Basen in kondensierter Phase noch durch Gasreaktionen an festen HF-Absorbern²⁾⁵⁾. Ähnliche Reaktionen sollten nun mit $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ durchgeführt werden.

Im $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ sollte die Acidität des Protons durch die Einführung einer Trifluormethylgruppe im Vergleich zu $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ erhöht worden sein. Die Berechtigung zu dieser Annahme belegen folgende Beispiele:

Betrachtet man die Dissoziationskonstanten einiger Carbonsäuren, wird deutlich, daß die Acidität durch die Einführung eines einzigen Fluoratoms ungefähr um den Faktor 100 erhöht wird. Trifluoressigsäure ist ungefähr 10^4 mal stärker als Essigsäure.

Dissoziationskonstante K_a ¹⁶⁾

CH_3COOH	$1,75 \times 10^{-5}$
CH_2FCOOH	$1,75 \times 10^{-3}$
CF_3COOH	1,8

Der starke induktive Effekt der Fluoralkylgruppen macht sich auch bei Alkoholen bemerkbar.

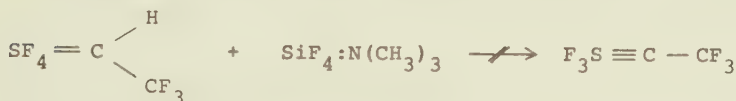
$\text{p}K_a$ ¹⁵⁾

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	12,8
$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$	9,4
$(\text{CF}_3)_3\text{COH}$	5,4

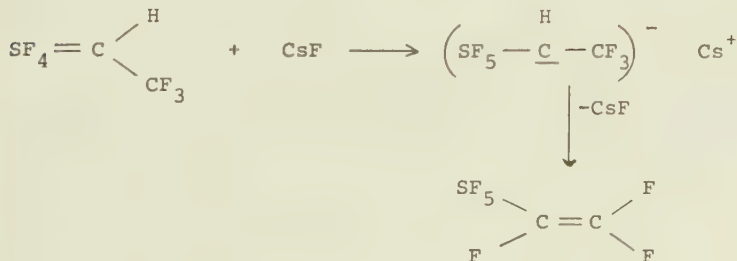
Die Umsetzung von $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ mit äquimolaren Mengen Trimethylamin führte nicht zu der gesuchten Verbindung, aber unter den Reaktionsprodukten läßt sich eine Substanz nachweisen, die darauf hindeutet, daß während der Reaktion Fluorwasserstoff gebildet wird, der sich allerdings sofort wieder an noch unreaktiertes $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ addiert.



Aus äquimolaren Mengen Siliciumtetrafluorid und Trimethylamin bildet sich ein Addukt¹⁷⁾, das zur Aufnahme von HF befähigt ist. In der Hoffnung, damit die Bildung der SF_5 -Verbindung zu verhindern, wird nun $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ mit diesem Addukt umgesetzt:



Läßt man $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ zusammen mit Cäsiumfluorid auf -78°C erwärmen, ist keine Reaktion festzustellen. Bei Raumtemperatur erfolgt langsam Umlagerung zu $\text{SF}_5\text{CH}=\text{CF}_2$:



Es bildet sich das thermodynamisch stabilere Isomere.

Darstellung von Trifluorethylidinschwefeltrifluorid, $F_3S \equiv CCF_3$

Zur erfolgreichen HF-Eliminierung führte schließlich die Reaktion von $SF_4=CHCF_3$ mit KOH:



Die Darstellung von $F_3S \equiv CCF_3$ ist denkbar einfach. Man leitet $SF_4=CHCF_3$ im Vakuum bei 50 bis 60°C über fein gepulvertes KOH und friert das Produkt in flüssigem Stickstoff aus.

Eine Umsetzung zu $SF_4=C=CF_2$, die ja mit dieser Reaktion ebenfalls möglich wäre, wurde nicht beobachtet. Als einzige Verunreinigung tritt manchmal spurenweise die Ausgangsverbindung $SF_4=CHCF_3$ auf.

$F_3S \equiv CCF_3$ ist eine farblose Substanz. Der Schmelzpunkt beträgt -122,8°C, der Siedepunkt wird auf -10 bis 0°C geschätzt. In konzentrierter Lösung bei Raumtemperatur erfolgt rasche, in verdünnter Lösung und bei tiefen Temperaturen etwas langsamere Polymerisation.

In der Gasphase ist $F_3S \equiv CCF_3$ stabil, so daß IR- und Massenspektren ohne Schwierigkeiten aufgenommen werden konnten, wobei eine Hochauflösung des Molpeaks die elementare Zusammensetzung bestätigte.

Die im IR-Spektrum auftretende Bande bei 1740 cm^{-1} für $\nu_{\text{C}\equiv\text{S}}$ liegt eine starke Schwefel-Kohlenstoff-Dreifachbindung nahe. Die vergleichbare Schwingung $\nu_{\text{N}\equiv\text{S}}$ im NSF_3 ³⁴⁾ liegt bei 1515 cm^{-1} .

Diese Verschiebung der Frequenzen um mehr als 200 cm^{-1} wird durch eine Abnahme der Bindungspolarität von $\text{N}\equiv\text{S}$ zu $\text{C}\equiv\text{S}$ aufgrund geringer werdender Elektronegativitätsdifferenzen zwischen den Bindungspartnern bewirkt.

Allerdings ist zu beachten, daß man die $\text{N}\equiv\text{S}$ - und die $\text{C}\equiv\text{S}$ -Schwingungen als idealisierte Schwingung zweier Massepunkte betrachtet und die Substituenteneinflüsse außeracht läßt.

Trotzdem kann man annehmen, daß die "ylidische" Grenzstruktur (rechts)



wenig Gewicht hat.

Das Tieftemperatur-NMR-Spektrum zeigt zwei Quartetts mit $J_{\text{CF}_3-\text{SF}_3} = 19,53\text{ Hz}$, das Massenspektrum den Molpeak.

Damit ist die Existenz von $\text{F}_3\text{S}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$, der ersten Verbindung mit einer $\text{C}\equiv\text{S}$ -Dreifachbindung, endgültig bewiesen.

Experimenteller Teil

^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem EM 360 L der Firma Varian (^1H 60 MHz, ^{19}F 56,4 MHz) und einem FX 90 Q der Firma Jeol aufgenommen.

Die Simulation der NMR-Spektren wurde mit dem Programm BIGLAME vorgenommen, das dankenswerterweise von Herrn P. Genz zur Verfügung gestellt wurde.

Die Plot-Routine wurde für die Simulation von $\text{SF}_4=\text{CCH}_3\text{CF}_3$ von Herrn A. Parlow erweitert.

IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 457 aufgenommen.

Massenspektren wurden mit einem MAT 711, 80 eV, der Firma Varian aufgenommen.

Für die präparative Gaschromatographie wurde ein Fractovap 2457 T der Firma Erba Science verwendet.

Elementaranalysen wurden von der Firma Beller Co., Göttingen, ausgeführt.

Zur Handhabung leicht flüchtiger Verbindungen wurden übliche Glas- bzw. Metallvakuumapparaturen verwendet. Zur Kondensation wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Hydrolyseempfindliche Verbindungen wurden in einem Handschuhkasten mit automatischer Trocknungseinrichtung der Firma Braun Co. unter Argon gehandhabt.

Ausgangsverbindungen

ClF wurde nach Literatur 35) aus Chlor und Fluor hergestellt.

SF_5Cl	wurde nach Lit. 36) aus SF_4 und ClF hergestellt
CH_3CCOR	wurde nach Lit. 11) und 12) hergestellt
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCOR}$	wurde nach Lit. 17) hergestellt
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$	wurde nach Lit. 19) hergestellt
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CS}$	wurde nach Lit. 26) hergestellt
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}_2$	wurde nach Lit. 20) hergestellt
$(\text{CF}_3)_2\text{CCF}_2$	wurde nach Lit. 27) hergestellt
$(\text{CF}_3)_2\text{CCO}$	wurde nach Lit. 29) hergestellt
$\text{SF}_5\text{CFBrCF}_3$	wurde nach Lit. 24) hergestellt

$\text{SF}_5\text{CBrCH}_2$ ²²⁾, SF_5CJCH_2 ³⁰⁾, Pentyllithium und Hexyllithium standen zur Verfügung.

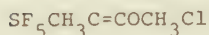
SF_4 wurde von der Firma Air Products bezogen

Frigene und

Fluor wurden von der Firma Kali Chemie bezogen

Alle anderen als Ausgangsverbindungen benutzte Substanzen sind ebenfalls kommerziell erhältlich.

1-Methyl-1-pentafluorosphwefel-2-chlor-2-methoxyethylen



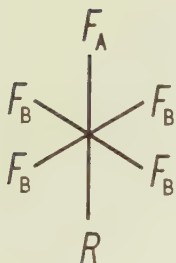
In einen 500 ml-Dreihalskolben werden 162,5 g (1 mol) SF_5Cl und 250 ml über Phosphorpentoxid getrocknetes Frigen 11 (CFCI_3) kondensiert. Der Kolben wird mit Argon belüftet und mit einem Innenthermometer, einem auf -50°C gekühlten Rückflußkühler und einem Tropftrichter versehen. Der Auslauf des Tropftrichters wird mit einem Kel-F-Schlauch so verlängert, daß er bis unter die Flüssigkeitsoberfläche reicht. Es werden tropfenweise 70 g (1 mol) Methylacetylenmethylether in 50 ml trockenem Frigen 11 zugegeben, während der Reaktionskolben mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt wird. Die Temperatur steigt während der Reaktion von -19°C (Siedepunkt von SF_5Cl) auf $+24^\circ\text{C}$ (Siedepunkt von CFCI_3) an. Das Lösungsmittel wird über eine 50 cm-Vigreuxkolonne bei Normaldruck abdestilliert. Das Produkt, eine farblose bis leicht gelb gefärbte Flüssigkeit, destilliert man bei 20 mbar.

Ausbeute: 209 g (90% der Theorie)

Sdp.: $40-45^\circ\text{C}/20$ mbar

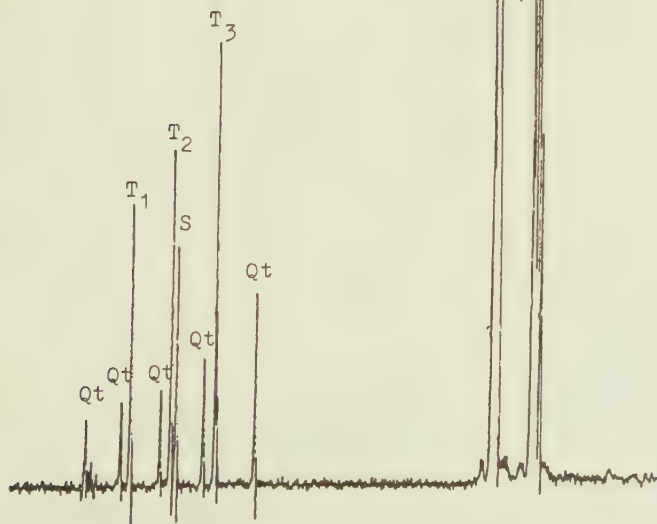
NMR-Spektren: ^1H $\delta_{\text{OCH}_3} = 3,79$ ppm
 $\delta_{\text{CH}_3} = 2,17$ ppm
 $J_{\text{CH}_3-\text{F}} = 0,8$ Hz

^{19}F AB_4 -Spektrum
 $\delta_{\text{A}} = -83,83$ ppm
 $\delta_{\text{B}} = -63,25$ ppm
 $J_{\text{AB}} = 151,3$ Hz

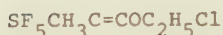


$$\epsilon_A = S; \quad \epsilon_B = \frac{D_1 + D_3}{2}$$

$$J_{AB} = \frac{2(T_1 - T_3) - D_1 + D_3}{3}$$



1-Methyl-1-pentafluorosphwefel-2-chlor-ethoxyethylen



Die Darstellung verläuft analog zur Darstellung von $\text{SF}_5\text{CH}_3\text{C}=\text{COCH}_3\text{Cl}$ mit Methylacetylenethylether.

Ausbeute: 221 g (90% der Theorie)

Sdp.: 45°C/20 mbar

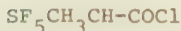
NMR-Spektren: ^1H

$\delta_{\text{CH}_3-(\text{CH}_2)}$	=	1,37 ppm
$\delta_{\text{CH}_3-(=\text{C})}$	=	2,20 ppm
$\delta_{\text{CH}_2-(\text{CH}_3)}$	=	4,16 ppm
$J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2}$	=	7,0 Hz

^{19}F AB₄-Spektrum

δ_{A}	=	-83,63 ppm
δ_{B}	=	-63,33 ppm
J_{AB}	=	147,3 Hz

2-Pentafluorosphwefelpropionylchlorid



40 g (0,16 mol) 1-Methyl-1-pentafluorosphwefel-2-chlor-2-ethoxyethylen werden in eine 250 ml-Glasampulle gefüllt. An einer Glasvakuumapparatur wird wasserfreies HBr in 3-5-fachem molaren Überschuß dazukondensiert. Die Ampulle wird abgeschmolzen und nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur

1/2 bis 1 Stunde auf 70°C erhitzt.

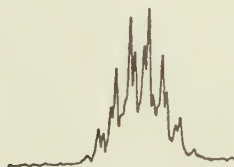
Nach Abkühlen auf -196°C wird die Ampulle geöffnet und der Überschuß Bromwasserstoff durch -78°C in eine -196°C-Falle kondensiert. Das Reaktionsprodukt bleibt größtenteils in der auf Raumtemperatur erwärmten Ampulle, teilweise kondensiert es in die -78°-Kühlfalle. Das Propionylchlorid wird über eine 1 m-Drehbandkolonne im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ausbeute: 31,5 g (90% der Theorie)

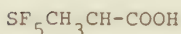
Sdp.: 50°C/20 mbar

NMR-Spektren:	^1H	δ_{CH_3}	=	1,76 ppm
		δ_{CH}	=	4,96 ppm
		$J_{\text{CH-CH}_3}$	=	7,0 Hz
		$J_{\text{CH}_3-\text{F}_\text{B}}$	=	5,6 Hz
		$J_{\text{CH-F}_\text{A}}$	=	2,0 Hz
	^{19}F	δ_A	=	-77,8 ppm
		δ_B	=	-62,9 ppm
		J_AB	=	149,8 Hz

^1H -NMR-Spektrum von $\text{SF}_5\text{CH}_3\text{CH-COCl}$



2-Pentafluoroschwefelpropionsäure



78 g (0,35 mol) 2-Pentafluoroschwefelpropionylchlorid werden langsam zu 150 ml Wasser getropft. Eine schwach exotherme Reaktion ist zu beobachten. Nach 3 bis 4 Stunden kräftigem Rühren wird die organische Phase von der wässrigen getrennt und die wässrige Phase 5 bis 6 mal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Das Methylenchlorid wird am Rotationsverdampfer entfernt und der verbliebende Rückstand im Hochvakuum bei 40 bis 60°C Ölbadtemperatur an einen -25°C-Kühlfinger sublimiert. Zu Beginn der Sublimation beobachtet man am Kühlfinger eine farblose Flüssigkeit, $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CH}-\text{COOR}$, die im vorigen Reaktionsschritt durch Wasserspuren im HBr entsteht und die ebenfalls bei 50°C im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ausbeute: 66,5 g (95% der Theorie)

Fp.: 43,0°C

NMR-Spektren: (aufgenommen in CFCl_3)

^1H	δ_{CH_3}	=	1,73 ppm
	δ_{CH}	=	4,53 ppm
	δ_{OH}	=	12,03 ppm
	$J_{\text{CH}_3-\text{CH}}$	=	7,0 Hz
	$J_{\text{CH}_3-\text{F}_B}$	=	2,0 Hz
	$J_{\text{CH}-\text{F}_B}$	=	5,6 Hz

^{19}F AB₄-Spektrum

$$\delta_A = -78,3 \text{ ppm}$$

$$\delta_B = -60,1 \text{ ppm}$$

$$J_{AB} = 141,0 \text{ Hz}$$

IR-Spektrum: (KBr-Preßling)

3120 (m) 2995 (w) 2943 (w) 2900 (w) 1739 (st) 878 (st)
843 (st)

Massenspektrum: (70 eV) die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein

m/e 200 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{SF}_5^+$, 4,3%) 183 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{OSF}_5^+$, 73,5%) 181
($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{SF}_4^+$, 8,6%) 161 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{SF}_4^+$, 26,5%) 136
($\text{C}_2\text{H}_4\text{SF}_4^+$, 45,3%) 127 (SF_5^+ , 100%) 108 (SF_4^+ , 48,2%)
89 (SF_3^+ , 65,0%) 70 (SF_2^+ , 63,3%)

Elementaranalyse: $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{SF}_5$ (200)

Ber.: C 18,00 H 2,50 S 16,00 F 47,50

Gef.: C 18,18 H 2,52 S 16,23 F 47,25

Silbersalz der 2-Pentafluorosphwefelpropionsäure

60 g (0,3 mol) 2-Pentafluorosphwefelpropionsäure werden in ein Becherglas gefüllt und in etwa 200 ml Wasser gelöst. Dazu gibt man spatelweise 41,4 g (0,15 mol) frisch hergestelltes und alkalifreies Silbercarbonat. Nach beendeter Zugabe

wird noch ca. 1 Stunde gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Ungelöstes Silbercarbonat wird abfiltriert und die Lösung einrotiert. Das Silbersalz wird im Hochvakuum bei 50°C getrocknet und ohne weitere Charakterisierung eingesetzt.

1-Brom-1-pentafluorosphwefeethan



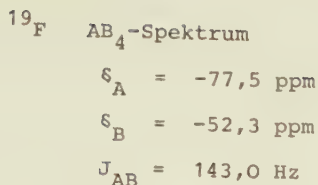
92 g (0,3 mol) Silbersalz der 2-Pentafluorosphwefelpropionsäure werden in einen 220 ml-Edelstahlautoklaven gefüllt. Dazu kondensiert man ca. 70 ml trockenes CFCl_3 und 58 g (0,36 mol = 20% Überschuß) trockenes Brom. Der Autoklav wird über Nacht bei 60°C geschüttelt. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden in eine -196°C-Kühlfalle kondensiert. Das zurückbleibende AgBr wird einige Male mit CFCl_3 extrahiert. Die gesamte Lösung destilliert man bei Normaldruck über eine Drehbandkolonne. Zur Entfernung von immer noch vorhandenen Bromverunreinigungen wird das Produkt mit Quecksilber geschüttelt. 1-Brom-1-pentafluorosphwefeethan ist eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 57,8 g (82% der Theorie)

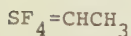
Sdp.: 99,0°C

NMR-Spektren:

^1H	δ_{CH_3}	= 2,11 ppm
	δ_{CH}	= 5,55 ppm
	$J_{\text{CH}_3\text{-CH}}$	= 6,6 Hz
	$J_{\text{CH}_3\text{-F}}$	= 2,4 Hz
	$J_{\text{CH-F}}$	= 5,0 Hz



Ethylidenschwefeltetrafluorid



47 g (0,2 mol) 1-Brom-1-pentafluoroscwefeethan in 200 ml trockenem Methylcyclohexan werden in einem 500 ml-Dreihalskolben auf -110°C abgekühlt. Der Kolben ist versehen mit einem Innenthermometer, Tropftrichter und Gasableitung zu 2 hintereinander geschalteten Trockeneisfallen. Die letzte Kühlfalle dient als Feuchtigkeitsausschluß. Die Kältemischung für den Reaktionskolben besteht aus Methylcyclohexan und flüssigem Stickstoff. Unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer (oder besser mit einem KPG-Rührer) werden langsam 0,2 mol Pentyllithium, gelöst in Methylcyclohexan, zugetropft. Eine stark exotherme Reaktion ist zu beobachten, die Temperatur sollte aber -100°C nicht überschreiten. Es entsteht ein weißer Feststoff, wahrscheinlich $\text{SF}_5\text{-CHLi-CH}_3$, der das Rühren zunehmend erschwert. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 min gerührt und dann läßt man den Reaktionskolben langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Bei ca. -70°C löst sich der Feststoff auf und es entsteht eine hellgelbe Lösung, die sich mit steigender Temperatur dunkler färbt. Die sich an den Reaktionskolben anschließende Kühlfalle wird auf -196°C gekühlt und an einer Glasvakuumapparatur werden alle flüchtigen Produkte in diese Falle kondensiert.

Das Ethylidenschwefeltetrafluorid wird an einer Drehbandkolonne schnell destilliert, wobei es sich schon langsam zersetzt.

Im NMR-Spektrum werden immer noch Spuren von n-Pentan nachgewiesen, die durch Destillation nicht abgetrennt werden können.

Ausbeute: 8,2 (30% der Theorie)

Sdp.: 27,0°C Fp.: -120°C

NMR-Spektrum: siehe Tab. I und II auf den Seiten 45 und 46)

IR-Spektrum: (gasförmig, KBr-Fenster)

3120 (w) 2966 (m) 2880 (m) 1446,5 (w) 1200 (m) 1081 (w)
1029 (vw) 932,5 (st) 844,5 (m) 816,7 (vst) 723,8 (st)
595,2 (w) 555,5 (m)

Massenspektrum: (70 eV) die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein

m/e 136 ($C_2H_4SF_4^+$, 86%) 89 (SF_3^+ , 100%) 70 (SF_2^+ , 26%)
47 ($C_2H_4F^+$, 17%)

1-Brom-1-pentafluorosphäwefel-2,2,2-trifluorethan

$SF_5-CHBr-CF_3$

26,5 g (0,1 mol) Pentafluorosphäwefelbromessigsäure⁵⁾ werden in einen 220 ml-Edelstahlautoklaven gefüllt und dazu werden 50 g (0,46 mol) SF_4 und an einer Metallvakuumapparatur 5 g (0,26 mol) HF kondensiert. Der Autoklav wird zuerst langsam auf Raumtemperatur erwärmt, dann auf 100 bis 110°C geheizt und bei dieser Temperatur wird 48 Stunden gerührt. SF_4 , SOF_2 und HF werden durch eine fraktionierte Kondensation von RT nach -78° und -196°C vom Produkt getrennt. Das $SF_5-CHBr-CF_3$ wird in der -78°C-Kühlfalle aufgefangen. Das Rohprodukt ist eine gelbe

Flüssigkeit, die durch Destillation über eine Mikro-Vigreux-kolonne gereinigt wird.

Ausbeute: 24,0 g (83% der Theorie)

Sdp.: +77,0°C Fp.: -69,0°C

NMR-Spektren: ^1H δ_{CH} = 5,4 ppm
 $J_{\text{CH-F}_A}$ = 2,0 Hz
 $J_{\text{CH-F}_B}$ = 5,7 Hz
 $J_{\text{CH-CF}_3}$ = 5,7 Hz

^{19}F AB_4 -Spektrum
 δ_A = -68,8 ppm
 δ_B = -58,8 ppm
 J_{AB} = 150,4 Hz
 δ_{CF_3} = 69,3 ppm
 $J_{\text{CF}_3-\text{F}_A}$ = 0,94 Hz
 $J_{\text{CF}_3-\text{F}_B}$ = 10,81 Hz

IR-Spektrum: (gasförmig, KBr-Fenster)

3020 (vw) 1328 (st) 1277 (vst) 1231 (st) 1198 (st) 1144 (st)
 899 (vst) 812 (st) 738 (w) 710 (w) 682 (st) 612 (st)

Massenspektrum: (80 eV) die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein, Massenzahlen beziehen sich auf ^{79}Br

m/e 288 ($\text{SF}_5\text{CHBrCF}_3^+$, 6,1%) 180 (CHFBrCF_3^+ , 13,1%)

m/e 161 (CHBrCF_3^+ , 100%) 142 (CHBrCF_2^+ , 3,6%) 127 (SF_5^+ ,
9,8%) 111 (CHBrF^+ , 25,9%) 101 (CF_3CHF^+ , 12,7%)
89 (SF_3^+ , 47,8%) 82 (CF_3CH^+ , 6,9%) 69 (CF_3^+ , 3,9%)
50 (CF_2^+ , 11,9%)

Elementaranalyse: $\text{C}_2\text{HSF}_8\text{Br}$ (289)

Ber.: C 8,30 H 0,34 S 11,07 Br 27,68

Gef.: C 8,42 H 0,47 S 10,93 Br 27,82

2,2,2-Trifluorethylidenschwefeltetrafluorid

$\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$

24 g (0,083 mol) 1-Brom-1-pentafluorosphwefel-2,2,2-Trifluorethan gelöst in 200 bis 250 ml trockenem Methylcyclohexan werden in einem 500 ml-Dreihalskolben, versehen mit Innenthermometer, Tropftrichter, KPG-Rührer und Gasableitung zu zwei hintereinander geschalteten Trockeneisfallen, auf -110°C abgekühlt. Die Kältemischung besteht wieder aus Methylcyclohexan und flüssigem Stickstoff. Unter kräftigem Rühren werden langsam 0,083 mol Butyllithium, gelöst in Hexan, zugetropft. Dabei entsteht ein weißer Feststoff, wahrscheinlich $\text{SF}_5\text{-CHLi-CF}_3$.

Nach beendeter Zugabe wird noch ca. 15 min bei -100°C gerührt und läßt dann den Reaktionskolben langsam auf Raumtemperatur kommen, wobei sich der Feststoff auflöst und eine klare gelbe Lösung entsteht. Die sich an den Reaktionskolben anschließende Kühlfalle wird auf -196°C abgekühlt und mittels einer Vakuumapparatur werden alle flüchtigen Bestandteile in diese Falle kondensiert. Die Lösung wird über eine kurze Drehbandkolonne bis

zum Siedepunkt von Hexan destilliert, wobei alle Fraktionen in einem Kolben gesammelt werden. Die Lösung wird auf -78°C abgekühlt und bei dieser Temperatur wird die obere Kohlenstoffwasserstoffphase, bestehend aus Butan und Hexan, abpipettiert. Das verbleibende Gemisch aus $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ und $\text{SF}_5\text{CH}=\text{CF}_2$ wird durch sorgfältige Destillation über eine 1m-Drehbandkolonne getrennt.

Ausbeute: 4,4 g (28% der Theorie)

Sdp.: $17,0^{\circ}\text{C}$ Fp.: $-98,0^{\circ}\text{C}$

NMR-Spektrum: siehe Tab. I und II auf den Seiten 45 und 46

IR-Spektrum: (gasförmig, KBr-Fenster)

3180 (w)	1415 (st)	1371 (m)	1281 (st)	1185 (st)	1169 (st)
894 (st)	866 (st)	810 (st)	722 (w)	700 (w)	645 (w)

Massenspektrum: (80 eV) die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein

m/e	190 (C_2HSF_7^+ , 100%)	171 (C_2HSF_6^+ , 12,42%)	152 (C_2HSF_5^+ , 1,2%)	89 (SF_3^+ , 10,12%)	82 (CHCF_3^+ , 3,6%).
-----	--	--	--	--------------------------------	---------------------------------

Reaktion von SF_5Cl mit Phenylacetyleneethylether

11 g SF_5Cl (0,86 mol) und 30 g trockenes CFCl_3 werden in einen 250 ml-Dreihalskolben kondensiert. Der Kolben wird mit Innenthermometer, Tropftrichter und einem auf -50°C gekühlten Rückflußkühler versehen. Zu der Lösung werden 12,5 g (0,86 mol) Phenylacetylenethylether, gelöst in CFCl_3 , getropft, während der Reaktionskolben mit einer Quecksilberhochdruck-

lampe bestrahlt wird. Anfangs wird bei der Zugabe des Ethers ein Temperaturanstieg beobachtet. Nach Zugabe der halben Ethermenge sinkt jedoch die Temperatur wieder, was wahrscheinlich mit einer beginnenden SF_4 -Entwicklung zusammenhängt. Nach beendeter Zugabe werden die Reaktionsprodukte durch eine fraktionierte Kondensation von Raumtemperatur nach -78°C und -196°C grob voneinander getrennt. In der -78°C -Falle bleibt eine Flüssigkeit, die im NMR-Spektrum nur aromatische Protonen zeigt und nicht weiter untersucht wird. Bei Raumtemperatur verbleiben etwa 2 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Im ^{19}F -Spektrum erscheinen 2 AB_4 -Spektren und mehrere Signale im CF-Bereich zwischen +100 und +200 ppm, was darauf hindeutet, daß neben den beiden SF_5 -Verbindungen auch ClF -Addukte entstanden sind. Wahrscheinlich wurde auch der Phenylring fluoriert.

Durch Destillation über eine Drehbandkolonne können die beiden SF_5 -Verbindungen nicht voneinander getrennt werden, aber die Verunreinigungen werden abgetrennt.

Die NMR-Spektren lassen den Schluß zu, daß es sich um



handelt. Die Spektren sind teilweise überlagert.

^1H -NMR: Aromaten bei $\delta = 7,2$ ppm
 Quartetts bei $\delta = 4,0$ ppm
 Tripletts bei $\delta = 1,2$ ppm

^{19}F -NMR: 1. AB_4 -Spektrum

$\delta_{\text{A}} = -77,66$ ppm

$\delta_{\text{B}} = -58,66$ ppm

$\delta_{\text{AB}} = 156,6$ Hz

2. AB₄-Spektrum

$$\delta_A = -72,6 \text{ ppm}$$

$$\delta_B = -54,3 \text{ ppm}$$

$$J_{AB} = 150,4 \text{ Hz}$$

Die AB₄-Spektren erscheinen im Verhältnis von etwa 2:1.

Reaktion von SF₅C₆H₅CH=COC₂H₅Cl und ClC₆H₅CH=COC₂H₅SF₅ mit HBr

Das Gemisch der beiden SF₅-Verbindungen wird in eine Ampulle gefüllt und mit einem großen Überschuß Bromwasserstoff (5- bis 6-fache molare Menge) bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach ca. 2 Stunden wird die Ampulle 30 min auf +70°C erwärmt und dann werden die flüchtigen Anteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle kondensiert und der in der Ampulle verbleibende Rückstand über eine Mikro-Spaltrohrkolonne destilliert. Nach kurzer Zeit ist am veränderten Siedeverhalten und an der Dunkelfärbung der Flüssigkeit eine Zersetzung festzustellen. Im NMR-Spektrum der aufgefangenen Fraktionen findet man wieder 2 AB₄-Spektren (s. oben), von denen eins aufgrund von Überlagerungen nicht ausmeßbar ist. Neben den aromatischen Protonen findet man mehrere, ebenfalls überlagerte, Signalgruppen.

Sdp. des Gemisches: 75,5°C/4 mbar

NMR-Spektren: ¹H Aromaten bei δ = 7,21 und 7,13 ppm
 Quintett bei δ = 6,06 ppm J_{H-F} = 5,0 Hz
 Quartett bei δ = 3,88 ppm J_{H-H} = 7,4 Hz
 Singulett bei δ = 3,4 ppm
 Triplet bei δ = 0,96 ppm J_{H-H} = 7,4 Hz

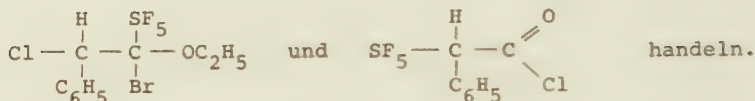
^{19}F AB₄-Spektrum

$$\delta_{\text{A}} = -77,3 \text{ ppm}$$

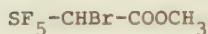
$$\delta_{\text{B}} = -64,66 \text{ ppm}$$

$$J_{\text{AB}} = 150,4 \text{ Hz}$$

Bei den Verbindungen könnte es sich um



Pentafluorschwefelbromessigsäuremethylester



5 g (0,019 mol) $\text{SF}_5-\text{CHBr}-\text{COOH}$ werden langsam zu 50 ml absolutem Methanol getropft und über Nacht gerührt. Überschüssiges Methanol wird bei Normaldruck abdestilliert. Den Ester destilliert man im Wasserstrahlvakuum.

Ausbeute: 5 g (95% der Theorie)

Sdp.: 50,0°C/20 mbar

NMR-Spektren: ^1H $\delta_{\text{OCH}_3} = 3,9 \text{ ppm}$
 $\delta_{\text{CH}} = 6,1 \text{ ppm}$
 $J_{\text{H-F}} = 5,0 \text{ Hz}$

^{19}F AB₄-Spektrum

$$\delta_{\text{A}} = -73,6 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{B}} = -60,2 \text{ ppm}$$

$$J_{\text{AB}} = 150,4 \text{ Hz}$$

Reaktion von $\text{SF}_5\text{-CHBr-COOCH}_3$ mit Phenylkupfer

Phenylkupfer wird nach Literatur 19) hergestellt und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Zu der Lösung von 2,5 g (0,018 mol) Phenylkupfer in THF werden 5 g (0,018 mol) $\text{SF}_5\text{-CHBr-COOCH}_3$ getropft. Dabei beobachtet man eine leichte Erwärmung des Kolbeninhaltes. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 1/2 Stunde rühren. Das THF wird an einer Vakuumapparatur durch -40°C in eine -196°C -Falle kondensiert. Im Reaktionskolben verbleibt ein dunkelbrauner Feststoff, der nicht weiter untersucht wird. In der -40° -Falle werden die Ausgangsverbindung und Benzol nachgewiesen. Das Benzol stammt offensichtlich aus der Herstellung des Phenylkupfers.

Reaktion von Phenyldiazomethan mit SF_5Br

5,2 g (0,025 mol) SF_5Br werden zusammen mit 40 ml CFCl_3 in einen 100 ml-Dreihalskolben kondensiert. Der Kolben wird mit Argon belüftet und mit Tropftrichter und einem auf -50°C gekühlten Rückflußkühler versehen. 3 g (0,025 mol) Phenyldiazomethan werden in 10 ml CFCl_3 gelöst und zu SF_5Br getropft. Das dunkelrote Phenyldiazomethan wird sofort entfärbt und eine stürmische Gasentwicklung setzt ein. Der Kolbeninhalt wird durch fraktionierte Kondensation aufgearbeitet. In keiner Fraktion sind AB₄-Spektren nachzuweisen.

2-Brom-2-pentafluoroschwefelpropionylchlorid



75 g (0,3 mol) 1-Methyl-1-pentafluoroschwefel-2-chlor-2-ethoxyethylen werden in einem 250 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter auf 0°C gekühlt. Unter Feuchtheitsausschluß tropft man langsam 120 g (0,75 mol) Brom dazu. Nach beendeter Zugabe erwärmt man auf Raumtemperatur und läßt über Nacht rühren. Zur Erhöhung der Ausbeute kann man den Reaktionskolben noch 1/2 bis 1 Stunde mit UV-Licht bestrahlen. Ethylbromid und Brom werden bei Normaldruck über eine Drehbandkolonne abdestilliert. Das Produkt destilliert man anschließend unter vermindertem Druck.

Ausbeute: 84,7 g (95% der Theorie)

Sdp.: 78,0°C/42 mbar Fp.: -58,8°C

NMR-Spektren: ^1H δ_{CH_3} = 2,5 ppm
 $J_{\text{CH}_3-\text{F}}$ = 2,79 Hz

^{19}F AB₄-Spektrum

δ_{A} = -73,9 ppm
 δ_{B} = -56,9 ppm
 J_{AB} = 145,3 Hz

IR-Spektrum: (flüssig, KBr-Fenster)

3020 (w) 2980 (vw) 1851 (st) 1780 (st) 1655 (vw) 1460 (w)
1395 (w) 1234 (m) 1188 (st) 959 (st) 895 (vst) 870 (vst)
786 (vw) 735 (vw) 688 (w) 612 (w).

2-Brom-2-pentafluoroschwefelpropionsäure



84 g (0,28 mol) 2-Brom-2-pentafluoroschwefelpropionylchlorid werden langsam bei Raumtemperatur in 200 ml Wasser getropft. Dabei ist eine schwach exotherme Reaktion zu beobachten. Man läßt über Nacht rühren, trennt dann die organische Phase von der wäßrigen und schüttelt die wäßrige Phase mehrere Male mit Methylenschlorid aus. Am Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand wird im Hochvakuum sublimiert. Die Säure sublimiert bei 60 bis 70°C Ölbadtemperatur an einen -25°C-Kühlfinger.

Ausbeute: 74,2 g (95% der Theorie)

Fp.: 69,8°C

NMR-Spektren: ^1H δ_{CH_3} = 2,44 ppm
 δ_{OH} = 10,60 ppm
 $J_{\text{CH}_3\text{-F}}$ = 2,8 Hz

^{19}F AB_4 -Spektrum
 δ_{A} = -74,2 ppm
 δ_{B} = -54,1 ppm
 J_{AB} = 145,38 Hz

IR-Spektrum: (KBr-Preßling)

2350 (m) 2335 (w) 1730 (st) 1445 (vw) 1410 (vw) 1275 (w)
1215 (w) 1120 (w) 1080 (w) 880 (st) 850 (vst) 785 (m)
665 (w) 590 (w) 570 (w)

Massenspektrum: (80 eV) die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein, Massenzahlen beziehen sich auf ^{79}Br

m/e 278 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{SF}_5\text{Br}^+$, 2,0%) 151 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}^+$, 100%) 133
($\text{C}_3\text{H}_2\text{OBr}^+$, 49,9%) 127 (SF_5^+ , 23,4%) 108 (SF_4^+ , 30,6%)
89 (SF_3^+ , 42,2%) 70 (SF_2^+ , 21,4%)
und weitere Fragmente

Elementaranalyse: $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{SF}_5\text{Br}$ (279)

Ber.: C 12,09 H 1,43 S 11,46 F 34,0 Br 28,07

Gef.: C 13,3 H 1,51 S 10,52 F 33,8 Br 28,09

2-Brom-1,1,1-trifluor-2-pentafluorosphwefelpropan



28 g (0,1 mol) 2-Brom-2-pentafluorosphwefelpropionsäure werden in einen 220 ml-Edelstahlautoklaven gefüllt. Dazu werden 50 g (0,45 mol) SF_4 und an einer Metallvakuumapparatur 5 g wasserfreies HF kondensiert. Nach langsamem Erwärmen auf RT heizt man den Autoklaven auf 100 bis 110° und bei dieser Temperatur rührt man 48 Stunden. Mittels einer fraktionierten Kondensation von RT nach -78°C und -196°C wird das Produkt von überschüssigem SF_4 , SOF_2 und HF getrennt. Anschließend wird über eine Mikro-Vigreuxkolonne destilliert.

Ausbeute: 24,2 g (80% der Theorie)

Sdp.: 102,0°C Fp.: 20,6°C

NMR-Spektren: ^1H δ_{CH_3} = 2,4 ppm
 ^{19}F δ_{CF_3} = 72,3 ppm
 $J_{\text{CF}_3-\text{F}_B}$ = 11,2 Hz

AB_4 -Spektrum

δ_A = -73,3 ppm
 δ_B = -54,6 ppm
 J_{AB} = 141,0 Hz

IR-Spektrum: (gasförmig, KBr-Fenster)

2980 (vw) 1850 (w) 1465 (w) 1400 (w) 1275 (st) 1235 (st)
 1200 (st) 1110 (st) 900 (vst) 875 (vst) 760 (st) 690 (st)
 615 (st)

Massenspektrum: (80 eV) die Intensitätsangaben schließen alle
 Isotope ein, Massenzahlen beziehen sich auf
 ^{79}Br

m/e 175 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{BrF}_3^+$, 100%) 155 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{BrF}_2^+$, 9,2%) 129
 (CBrF_2^+ , 20,4%) 127 (SF_5^+ , 33,1%) 111 (CHBrF^+ , 53,9%)
 105 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}^+$, 10,6%) 95 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_3^+$, 27,4%) 89 (SF_3^+ ,
 32,3%) 77 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^+$, 6,4%) 75 (C_3HF_2^+ , 9,9%) 70 (SF_2^+ ,
 7,4%) 69 (CF_3^+ , 51,5%)
 und weitere Fragmente

1,1,1-Trifluorisopropylidenschwefeltetrafluorid

$\text{SF}_4=\text{CCH}_3\text{CF}_3$

24 g (0,08 mol) $\text{SF}_5-\text{CCH}_3\text{Br}-\text{CF}_3$ werden in 200 ml trockenem Me-
 thylcyclohexan gelöst und in einem Dreihalskolben, versehen

mit Tropftrichter, Innenthermometer, KPG-Rührer und Gasableitung zu zwei hintereinandergeschalteten Trockeneisfallen, auf -110°C abgekühlt. Dazu tropft man 0,08 mol Butyllithium, gelöst in n-Hexan. Die Reaktion ist exotherm, die Temperatur soll aber -100°C nicht überschreiten. Es bildet sich ein weißer Feststoff, wahrscheinlich $\text{SF}_5\text{-CCH}_3\text{Li-CF}_3$. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 15 min bei -100°C rühren und läßt dann langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich der Niederschlag auflöst. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden an einer Vakuumapparatur in die an den Reaktionskolben angeschlossene Kühlfalle kondensiert und anschließend über eine Drehbandkolonne bis zum Siedepunkt von n-Hexan destilliert. Die Trennung der Isomeren und die Abtrennung der Kohlenwasserstoffe geschieht durch präparative Gaschromatographie.

Säule: Chromosorb PAW 80/100 mesh + 15% Halocarbonöl K 352
Länge 2 m, Durchmesser 15 mm

Ausbeute: 5,6 g (27% der Theorie)

Sdp.: $41,0^{\circ}\text{C}$ Fp.: $-89,7^{\circ}\text{C}$

NMR-Spektren: siehe Tab. I und II auf den Seiten 45 und 46

IR-Spektrum: (gasförmig, KBr-Fenster)

2970 (w) 1734 (w) 1460 (vw) 1360 (w) 1300 (st) 1215 (vw)
1169 (st) 1120 (m) 990 (m) 859 (st) 828 (st) 723 (m)
645 (w)

Massenspektrum: (80 eV) die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein

m/e 204 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{SF}_7^+$, 2,1) 108 (SF_4^+ , 0,4%) 96 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3^+$, 1,2%)
95 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_3^+$, 3,4%) 89 (SF_3^+ , 11,3%) 77 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^+$, 1,0%)

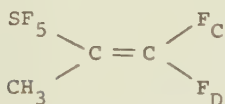
m/e 76 ($C_2H_3F_2^+$, 0,6%) 75 ($C_3HF_2^+$, 1,0%) 70 (SF_2^+ , 1,0%)
 69 (CF_3^+ , 2,4%) 51 (SF^+ , 1,8%) 46 ($C_2H_3F^+$, 2,5%) 45
 ($C_2H_2F^+$, 5,5%) 44 (C_2HF^+ , 100%) 43 (C_2F^+ , 7,8%)

Elementaranalyse: $C_3H_3SF_7$ (204)

Ber.: C 17,64 H 1,47 S 15,68 F 65,19

Gef.: C 17,90 H 1,48 S 15,57 F 65,30

$SF_5CH_3C=CF_2$



Diese Verbindung entsteht bei der Darstellung von $SF_4=CCH_3CF_3$ als Nebenprodukt.

Ausbeute: 6,0 g (29% der Theorie)

Sdp.: 56,0°C

NMR-Spektren: 1H δ_{CH_3} = 2,0 ppm

$J_{CH_3-F_C}$ = 3,76 Hz = $J_{CH_3-F_D}$

^{19}F AB_4 -Spektrum

δ_A = -78,6 ppm

δ_{F_C} = 71,3 ppm

δ_B = -62,5 ppm

δ_{F_D} = 89,6 ppm

J_{AB} = 161,7 Hz

$J_{F_B-F_C}$ = 13,16 Hz

$J_{F_B-F_D}$ = 22,0 Hz

$J_{F_A-F_D}$ = 2,5 Hz

Massenspektrum: (80 eV) die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein

m/e 204 ($C_3H_3SF_7^+$, 12,8%) 127 (SF_5^+ , 2,7%) 95 ($C_2HSF_2^+$
15,7%) 75 ($C_3HF_2^+$, 13,0%) 51 (SF^+ , 34,7%) 44 (CS^+ ,
2,7%) 43 (C_2F^+ , 100%)

1,1-Dibrom-1-pentafluoroschwefelethan



Die Darstellung erfolgt ähnlich zu Literatur 22).

28 g (0,1 mol) 2-Brom-2-pentafluoroschwefelpropionsäure, 12,9 g (0,06 mol) HgO und 250 ml CCl_4 werden in einem 500 ml-Dreihalskolben versehen mit Vigreuxkolonne und Kolonnenkopf und Tropftrichter, zum Sieden erhitzt. Während das CCl_4 langsam abdestilliert wird, läßt man langsam 19,2 g (0,12 mol) Brom in die siedende Lösung tropfen, wo es sich sofort entfärbt. Nach beendeter Zugabe läßt man noch ca. 1 Stunde kochen. Dann kühlt man ab bis auf Raumtemperatur, filtriert das entstandene Quecksilberbromid ab und destilliert die klare Lösung über eine 1 m-Drehbandkolonne. Das Produkt ist eine gelbliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 21,4 g (68% der Theorie)

Sdp.: 29°C/20 mbar Fp.: -55,5°C

NMR-Spektren: 1H δ_{CH_3} = 3,0 ppm
 J_{CH_3-F} = 2,8 Hz

^{19}F

AB_4 -Spektrum

$\delta_{\text{A}} = -73,3 \text{ ppm}$

$\delta_{\text{B}} = -46,2 \text{ ppm}$

$J_{\text{AB}} = 147,3 \text{ Hz}$

IR-Spektrum: (gasförmig, KBr-Fenster)

3035 (vw) 2987 (vw) 1455 (w) 1395 (w) 1193 (st) 871 (vst)
850 (vst) 715 (m) 683 (m) 589 (st)

Elementaranalyse: $\text{C}_2\text{H}_3\text{SF}_5\text{Br}_2$ (314)

Ber.: C 7,64 H 0,96 S 10,19 Br 50,96

Gef.: C 7,95 H 1,04 S 10,47 Br 51,25

Reaktion von $\text{SF}_5\text{-CBr}_2\text{-CH}_3$ mit Pentyllithium

5 g (0,016 mol) $\text{SF}_5\text{-CBr}_2\text{-CH}_3$ werden in 50 ml Isopentan gelöst und in einem 100 ml-Dreihalskolben, versehen mit Innenthermometer, Tropftrichter und Gasableitung zu zwei hintereinander geschalteten Trockeneisfallen, auf -110°C abgekühlt. Man tropft langsam 0,016 mol Pentyllithium, gelöst in Methylcyclohexan dazu, wobei bei jedem Tropfen eine Temperatursteigerung um 2 bis 3°C zu beobachten ist. Die Tropfgeschwindigkeit wird so gewählt, daß die Temperatur -98°C nicht überschreitet. Im Gegensatz zu den Darstellungen der bisher beschriebenen Alkylidenschwefeltetrafluoride färbt sich die Lösung schon bei der Pentyllithiumzugabe dunkelbraun. Nach beendeter Zugabe, Erwärmen auf RT und Aufarbeitung sind nur die Ausgangsverbindung und LiF nachzuweisen.

Reaktion von $\text{SF}_5\text{-CBr}_2\text{-CH}_3$ mit Kupfer bzw. Eisen

In ein 50 cm langes Quarzrohr werden Cu-Späne gefüllt. Das Quarzrohr wird mit einer Kühlfalle verbunden und diese an eine Glasvakuumapparatur angeschlossen. Das andere Ende des Rohres verbindet man mit der Kühlfalle, in der sich das $\text{SF}_5\text{-CBr}_2\text{-CH}_3$ befindet. Man heizt das Quarzrohr auf 500°C und leitet die SF_5 -Verbindung über das heiße Kupfer. Die Reaktionsprodukte werden bei -196°C ausgefroren. Mit Hilfe von IR- und NMR-Spektren werden SiF_4 , SOF_2 und $\text{CBr}_2=\text{CH}_2$ nachgewiesen, daneben natürlich als Hauptmenge die unreaktierte Ausgangsverbindung.

Der gleiche Versuch wird mit Stahlwolle im Edelstahlrohr gemacht. Die Temperatur beträgt 350°C . Es wird das gleiche Ergebnis erhalten.

Reaktion von $\text{SF}_5\text{-CBr}_2\text{-CH}_3$ mit Lithium

5 g $\text{SF}_5\text{-CBr}_2\text{-CH}_3$ (0,016 mol) werden zu 5 g Li-Puder in 50 ml Ether getropft und zuerst bei Raumtemperatur, dann bei ca. 50°C Ölbadtemperatur 2 Stunden gerührt. Nach Aufarbeitung durch fraktionierte Kondensation werden als Reaktionsprodukte $\text{SF}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ und $\text{SF}_5\text{CBr}=\text{CH}_2$ nachgewiesen.

Reaktion von $\text{SF}_5\text{-CFBr-CF}_3$ mit Butyllithium

Der Versuch wird durchgeführt wie bei den Darstellungen der Alkyldenschwefeltetrafluoride beschrieben.

Es findet eine äußerst heftige, exotherme Reaktion statt. Die Lösung färbt sich bei jedem Tropfen Butyllithium zunehmend braun. Nach beendeter Zugabe und Aufarbeitung wird nur die Ausgangsverbindung nachgewiesen.

Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man die Reaktion in einem Gemisch aus Methylcyclohexan und THF im Verhältnis 2:1 durchführt.

Reaktion von Thiobenzophenon mit Brom

5 g (0,025 mol) Thiobenzophenon werden in 20 bis 30 ml $C_4F_9SO_2F$ suspendiert. Bei Raumtemperatur tropft man 4 g (0,025 mol) Brom dazu, wobei sich die dunkelblaue Verbindung löst und eine orangefarbene Lösung entsteht. Diese Lösung wird ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

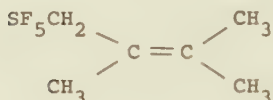
Reaktion von $(C_6H_5)_2CBr-SBr$ mit ClF

Durch die Lösung des Sulfenylbromids in $C_4F_9SO_2F$ wird bei $-78^\circ C$ langsam ClF geleitet. Als Kühlbad wird $CFC l_3$ /Trockeneis verwendet. Im Laufe der Reaktion nimmt die Lösung verschiedene Farben an, von hellgelb bis dunkelrot. Zum Schluß bildet sich eine 2. Phase aus dunkelrotem Öl. Nach Abtrennung des Lösungsmittels wird ein NMR-Spektrum aufgenommen. Es erscheinen mehrere Signale im Bereich zwischen 100 und 200 ppm, die nicht weiter ausgewertet werden. Ein AB_4 -Spektrum erscheint nicht.

Reaktion von Tetramethylethylen mit SF_5Cl

15 g (0,09 mol) SF_5Cl und 30 ml trockenes $CFC l_3$ werden in einen 100 ml-Dreihalskolben kondensiert. Der Kolben wird versehen mit Innenthermometer, einem auf $-50^\circ C$ gekühlten Rückflußkühler und Gasableitung zu zwei hintereinander geschalteten Kühlfallen, die mit Methanol/Trockeneis auf $-78^\circ C$ gekühlt werden. 7,6 g (0,09 mol) Tetramethylethylen in 10 ml $CFC l_3$ werden langsam zu der Lösung getropft. Eine leichte Gelbfärbung ist zu beobachten. Die Temperatur steigt von $-18^\circ C$ auf

+8°C. Nach beendeter Zugabe wird mit UV-Bestrahlung begonnen, wobei sich sofort der Kolbeninhalt braun-violett verfärbt und eine schwache Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach Aufarbeitung der Reaktionsprodukte findet man im NMR-Spektrum neben der Ausgangsverbindung mehrere Signale, die zwei verschiedenen Verbindungen zugeordnet werden.



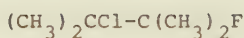
^1H Multiplett bei $\delta = 1,7$ ppm
überlagert von einem Multiplett
der 2. Verbindung

^{19}F AB_4 -Spektrum

$$\delta_{\text{A}} = -83,0 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{B}} = -64,8 \text{ ppm}$$

$$J_{\text{AB}} = 144,1 \text{ Hz}$$



^{19}F Septett mit Feinstruktur

$$\delta = +142 \text{ ppm}$$

$$J_{\text{F-H}} = 10,2 \text{ Hz}$$

Reaktion von Bis-trifluormethylketen mit SF_5Cl

In einen 4-l-Kolben kondensiert man 12,5 g $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (0,07 mol) und 11,4 g (0,07 mol) SF_5Cl . Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Wenn beide Substanzen in der Gasphase vorliegen, bestrahlt man über Nacht mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe. Es bildet sich eine farblose Flüssigkeit. Man kondensiert den gesamten Kolbeninhalt in eine -196°C-Falle und trennt die Reaktionsprodukte mit präparativer Gaschromatographie.

Säule: Chromosorb PAW 80/100 mesh + 15% Squalan
Länge 2 m, Durchmesser 10 mm



^{19}F -NMR: AB_4 -Spektrum

$$\delta_{\text{A}} = -66,6 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{B}} = -71,6 \text{ ppm}$$

$$J_{\text{AB}} = 144,1 \text{ Hz}$$

$$\delta_{\text{CF}_3} = 80,33 \text{ ppm}$$

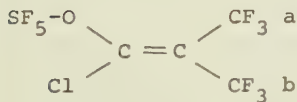
Massenspektrum: (80 eV) die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein

m/e	305	($\text{SF}_5\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CO}^+$, 8,1%)	213	($\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{COCl}^+$, 2,4%)
	197	($\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CCl}^+$, 5,0%)	185	($\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CCl}^+$, 17,5%)
	159	($\text{C}(\text{C}_2\text{F}_4)\text{CCl}^+$, 15,4%)	127	(SF_5^+ , 100%)
	89	(SF_3^+ , 18,6%)	69	(CF_3^+ , 46,2%)

und weitere Fragmente

IR-Spektrum: (gasförmig, KBr-Fenster)

1805 (m)	1355 (m)	1300 (st)	1260 (st)	1218 (st)	1145 (m)
1063 (w)	1022 (m)	930 (st)	880 (st)	828 (st)	610 (m)



^{19}F -NMR: AB_4 -Spektrum

$$\delta_{\text{A}} = -58,6 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{B}} = -65,3 \text{ ppm}$$

$$J_{\text{AB}} = 156,6 \text{ Hz}$$

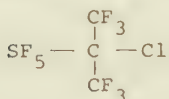
$$\begin{aligned}\delta_{\text{CF}_3\text{a}} &= 62,1 \text{ ppm} \\ \delta_{\text{CF}_3\text{b}} &= 62,6 \text{ ppm} \\ J_{\text{CF}_3\text{b}-\text{F}_\text{B}} &= 7,52 \text{ Hz}\end{aligned}$$

Massenspektrum: (80 eV) die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein, die Massenzahlen beziehen sich auf ^{35}Cl

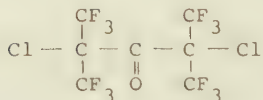
m/e 213 ($(\text{CF}_3)_2\text{COCl}^+$, 1,8%) 197 ($(\text{CF}_3)_2\text{CCl}^+$, 8,3%)
 185 ($(\text{CF}_3)_2\text{Cl}^+$, 4,7%) 178 ($(\text{CF}_3)_2\text{CO}^+$, 5,3%) 159
 ($(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CO}^+$, 96%) 127 (SF_5^+ , 100%) 89 (SF_3^+ , 7,8%)
 69 (CF_3^+ , 23,0%)

und weitere Fragmente

In einer weiteren Falle befindet sich ein Gemisch mehrerer Verbindungen, die auch gaschromatographisch nicht getrennt werden können. Anhand der Fragmente im Massenspektrum charakterisiert man 2 Substanzen:



m/e 185 ($(\text{CF}_3)_2\text{Cl}^+$) 127 (SF_5^+) 89 (SF_3^+) 69 (CF_3^+)



m/e 398 (M^+) 213 ($\text{M}^+ - (\text{CF}_3)_2\text{CCl}$) 197 ($(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{Cl}^+$)

und weitere Fragmente

Versuche zur Darstellung von $\text{SF}_4=\text{C}=\text{CH}_2$ und $\text{SF}_4=\text{C}=\text{CF}_2$

Als Ausgangsverbindungen dienen $\text{SF}_5\text{CBr}=\text{CH}_2$

$\text{SF}_5\text{CJ}=\text{CH}_2$ und

$\text{SF}_5\text{CH}=\text{CF}_2$

Als Halogeneliminierungsmittel dienen verschiedene Amalgame, Organolithiumverbindungen und Metalle.

Die Umsetzungen mit den Amalgamen werden folgendermaßen durchgeführt:

Man stellt das Amalgam, mit Natrium oder Zink, im Argonstrom in dem für die Reaktionstemperatur richtigen Verhältnis her. Das Amalgam befindet sich in einem 2-Halskolben mit Tropftrichter und möglichst kurzer Gasableitung zu zwei hintereinander geschalteten Trockeneisfallen, wobei die 2. Falle als Feuchtigkeitsschluß dient. Der Kolben wird aufgeheizt und die SF_5 -Vinylverbindung wird langsam dazugetropft. Die sich bildenden gasförmigen Produkte kondensieren sofort in die Kühlfalle. Die Versuche werden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen (bis 200°C) durchgeführt. In allen Fällen ist die Ausgangsverbindung unverändert zurückzugewinnen.

Die Umsetzungen mit Organolithiumverbindungen werden durchgeführt wie bei den Darstellungen der Alkylidenschwefeltetrafluoride beschrieben.

Hier gewinnt man die Ausgangsverbindung nur zum Teil wieder, aber andere definierte Reaktionsprodukte sind nicht nachzuweisen.

Die Reaktionen mit Eisen und Kupfer werden im Quarzrohr wie

auf Seite 80 beschrieben durchgeführt.

Auch hierbei erhält man die eingesetzte Verbindung unregiert wieder zurück. In einigen Fällen kann SiF_4 nachgewiesen werden.

Reaktion von $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ mit Trimethylamin

5 mmol $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ und 5 mmol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ werden in einem 250 ml-Kolben kondensiert und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 15 min wird ein Gas-IR-Spektrum aufgenommen. Dabei werden nur die Ausgangsverbindungen nachgewiesen.

Läßt man den Kolben über Nacht bei Raumtemperatur stehen, sind neben den Ausgangsverbindungen Spuren einer anderen Substanz nachzuweisen. Nach insgesamt 3 Tagen Reaktionszeit wird das Produkt einer fraktionierten Kondensation von RT nach -78°C und -196°C unterzogen. In der -196°C -Falle findet man $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ und Trimethylamin. In der -78°C -Falle befindet sich unter anderem eine Verbindung, die mit Hilfe der NMR-Spektroskopie als $\text{SF}_5\text{-CH}_2\text{-CF}_3$ identifiziert wird.

NMR-Spektren:

^1H	δ_{CH_2}	=	3,96 ppm
	$J_{\text{CH}_2\text{-F}_B}$	=	7,4 Hz
	$J_{\text{CH}_2\text{-CF}_3}$	=	9,4 Hz

^{19}F AB_4 -Spektrum

	δ_A	=	-75,66 ppm
	δ_B	=	-70,16 ppm
	J_{AB}	=	144,13 Hz
	δ_{CF_3}	=	66,0 ppm
	$J_{\text{CF}_3\text{-F}_A}$	=	1,88 Hz
	$J_{\text{CF}_3\text{-F}_B}$	=	9,4 Hz

Reaktion von $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ mit $\text{SiF}_4:\text{N}(\text{CH}_3)_3$

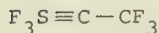
$\text{SiF}_4:\text{N}(\text{CH}_3)_3$ wird aus äquivalenten Mengen SiF_4 und $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ nach Literatur 17) hergestellt.

5 mmol $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ werden zu 5 mmol $\text{SiF}_4:\text{N}(\text{CH}_3)_3$, einem weißen Feststoff, kondensiert. Der Kolben wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 10 min ist eine leichte Verfärbung des Feststoffes von weiß nach orange festzustellen. Im IR-Spektrum sind nur Ausgangsverbindung und SiF_4 nachzuweisen. Auch längere Reaktionszeiten führen zum gleichen Ergebnis.

Reaktion von $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ mit Cäsiumfluorid

0,5 g (0,0033 mol) CsF werden in einen 100 ml-Kolben gefüllt. An einer Glasvakuumapparatur werden dazu 5 mmol $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ kondensiert. Der Kolben wird auf -78°C erwärmt und nach 30 min wird ein Gas-IR-Spektrum aufgenommen, welches nur Ausgangsverbindung zeigt. Der Kolben wird erwärmt und 30 min bei RT stehengelassen. In kurzen Abständen aufgenommene IR-Spektren zeigen, daß eine langsame Umlagerung zu $\text{SF}_5\text{CH}=\text{CF}_2$ stattfindet. (IR-Daten von $\text{SF}_5\text{CH}=\text{CF}_2$ in Literatur 15).

Darstellung von 2,2,2-Trifluorethylidinschwefeltrifluorid



Ein mit frisch gepulvertem KOH gefülltes 50 cm langes Quarzrohr wird mit einer Kühlfalle verbunden und an eine Vakuumapparatur angeschlossen. Das andere Ende des Rohres wird mit dem $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ -Vorratsgefäß verbunden. Das KOH wird 1/2 Stunde bei 100 bis 120°C im Vakuum ausgeheizt. Darüber leitet man dann bei 50 bis 60°C langsam das $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$. Das Produkt wird in der Kühlfalle bei -196°C ausgefroren.

Fp.: $-122,8^{\circ}\text{C}$ Sdp.: -10 bis 0°C (geschätzt)

NMR-Spektrum: ^{19}F $\delta_{\text{CF}_3} = 43,92 \text{ ppm}$
 $\delta_{\text{SF}_3} = -65,67 \text{ ppm}$
 $J_{\text{CF}_3-\text{SF}_3} = 19,53 \text{ Hz}$

IR-Spektrum: (Gas-KBr-Fenster)

1740 (st) 1225 (st) 1168 (st) 862 (st) 795 (m) 730 (st)

Massenspektrum: (80 eV) die Intensitätsangaben schließen alle Isotope ein

m/e 170 (C_2SF_6^+ , 13,16%) 151 (C_2SF_5^+ , 11,26%) 113 (C_2SF_3^+ , 14,98%) 101 (CSF_3^+ , 9,11%) 94 (C_2SF_2^+ , 3,81%) 89 (SF_3^+ , 100%) 70 (SF_2^+ , 14,01%) 69 (CF_3^+ , 23,86%) 63 (CSF^+ , 13,02%) 51 (SF^+ , 3,6%) 44 (CS^+ , 4,3%)

und weitere Fragmente

MS-Hochauflösung: M^+ ber.: 169,96250 C_2SF_6

gef.: 169,96271

Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wird über die Synthese und Stabilität einiger Alkyliden-schwefeltetrafluoride berichtet.

Die Darstellung von Molekülen des Typs $\text{SF}_4=\text{CHX}$ oder $\text{SF}_4=\text{CXY}$ gelingt unter zwei Voraussetzungen:

1) Es muß die Synthese einer Ausgangsverbindung SF_5-CHXBr oder SF_5-CXYBr möglich sein. Durch Brom-Lithium-Austausch mit Organolithiumverbindungen bei -100°C und anschließender LiF -Eliminierung erhält man die Titelverbindungen.

2) Die Substituenten X und Y können Alkyl- oder Perfluoralkylgruppen repräsentieren. Ist X oder Y ein Halogen, gelingt die Synthese bislang nicht.

Die Stabilität wird in entscheidendem Maße von den Substituenten beeinflusst. Substituenten mit positivem Induktionseffekt vermindern die Haltbarkeit, indem sie die Elektronendichte am Kohlenstoff erhöhen und so die Reaktivität des nucleophilen Zentrums steigern. Substituenten mit -I-Effekt erniedrigen die Elektronendichte am Kohlenstoff und fördern so die Ausbildung der Schwefel-Kohlenstoff-Doppelbindung.

Folgende Reihe, nach steigender Stabilität geordnet, kann aufgestellt werden:



Aufgrund der Zersetzungsprodukte von $\text{SF}_4=\text{CH}_2$ und $\text{SF}_4=\text{CHCH}_3$ wird ein Zerfall in SF_4 und das entsprechende Carben angenommen. $\text{SF}_4=\text{CCH}_3\text{CF}_3$ und $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ zersetzen sich auch unter Bestrahlung nicht.

Die Darstellung von $\text{SF}_3\equiv\text{C}-\text{CF}_3$ gelingt durch HF -Abspaltung aus $\text{SF}_4=\text{CHCF}_3$ mittels KOH .

Literaturverzeichnis

- 1) G. Kleemann u. K. Seppelt, *Angew. Chem.* 90, 547 (1978)
Angew. Chem. Int. Ed., Engl., 17, 516 (1978)
- 2) G. Kleemann u. K. Seppelt, *Chem. Ber.* 116, 645-658 (1983)
- 3) E. J. Corey u. M. Chaykowsky, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1353 (1965)
- 4) B. U. Frost u. L. S. Malvin jr., *Sulfur Ylids*, Vol. 31, *Org. Chem.*, Academic Press, New York 1975
- 5) G. Kleemann, Dissertation, Freie Universität Berlin 1982
- 6) B. Pötter u. K. Seppelt, *Inorg. Chem. Vol.* 21, No. 8, 3147 (1982)
- 7) J. R. Case, N. H. Ray, H. L. Roberts, *J. Chem. Soc. (London)* 1961, 2066
- 8) J. R. Case, N. H. Ray, H. L. Roberts, *ibid.* 2070
- 9) J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sutcliff, *High Resolution NMR-Spectroscopie*, Vol. I u. II, Pergamon Press (1966)
- 10) K. J. Packer, R. K. Harris, *J. Chem. Soc. (London)* 1961, 4763
- 11) J. R. Nori u. J. F. Ahrens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 74, 284 (1959)
- 12) H. J. Alkema u. J. F. Ahrens, *Recl. Tra. Chim. Pays-Bas* 79, 1257-81, (1960)
- 13) G. Kleemann u. K. Seppelt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1096
- 14) W. R. Hasek, W. C. Smith u. V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 543 (1960)
- 15) R. A. De Marco u. W. B. Fox, *Journal of Fluorine Chem.* 12 (1978) 137-151
- 16) R. D. Chambers, *Fluorine in Org. Chem.*, Wiley-Intersc., New York-London-Sidney-Toronto 1973
- 17) N. Miller, *Nature* 158, 950/1 (1946)
- 18) R. Tanaka, S. J. Miller, *Tetrahedron Letters*, No 21, 1753-56 (1971)
- 19) J. F. Normant, *Organocopper(I)Compounds and Organocuprates in Synthesis*, *Synthesis*, S. 63-80, 1972
- 20) G. Costa, A. Camus, N. Marsich u. L. Gatti, *J. Organomet. Chem.* 5, 568 (1966)

- 21) H. Staudinger u. K. Miescher, B. 49, 1905 (1916)
- 22) J. Cason, D. M. Walba, J. Org. Chem. Vol. 37, No. 4, 669 (1972)
- 23) F. W. Hoover u. D. D. Coffman, J. Org. Chem. 29, 3657 (1964)
- 24) R. E. Noftle u. W. B. Fox, Journal of Fluorine Chem. 9, 219-32 (1977)
- 25) G. Köbrich u. H. Trapp, Chem. Ber. 99, 689 (1966)
- 26) Org. Synth. IV, S. 927
- 27) T. J. Brice, J. D. La Zerte, L. J. Hals u. W. H. Pearlson, J. Am. Chem. Soc. 75, 2698 (1953)
- 28) Yu. A. Cheburkov, J. L. Knunyants u. M. P. Krasuskaya, U.S.S.R. 129, 653, July 1, 1960
Chem. Abstr. 55: P 4364 g (1961)
- 29) D. C. England u. C. G. Krespan, J. Am. Chem. Soc. 87 (17) 4019-20 (1965)
- 30) K. Seppelt, unveröffentlicht
- 31) W. Kirmse, Carbene Chemistry, Second Edition, Academic Press 1971
- 32) Houben-Weyl: Methoden der org. Chemie Band 4/5 b, S. 1205
- 33) E. F. Mooney, BIGLAME Annual Reports of NMR-Spectroscopie, Vol. 4, Academic Press, New York 1971
- 34) H. Richert u. O. Glemser, Z. Anorg. Allg. Chem. 307, 328 (1961)
- 35) G. Brauer, Handbuch der präp. anorg. Chem. Band I, S. 116
- 36) F. Nyman, H. L. Roberts u. T. Seaton, Inorg. Synth. 8, 160 (1966)

Lebenslauf

Name : Brigitte Pötter geb. Bolle
geboren am : 2.7.1953 in Aachen-Eilendorf
Eltern : Friedrich Bolle und Ehefrau Irma geb.
Taruttis

April 1960 bis
April 1964 : Besuch der Volksschule in Aachen-Eilendorf

April 1964 bis
Mai 1972 : Besuch der Viktoriaschule, priv. ev.
Gymnasium in Aachen

18. Mai 1972 : Abitur

Oktober 1972 bis
Oktober 1975 : Studium der Chemie an der RWTH Aachen

16. Oktober 1975 : Vordiplom

ab Oktober 1975 : Studium der Chemie an der Universität
Heidelberg

26. Mai 1977 : Eheschließung mit Karl-Heinz Pötter

31. Mai 1979 : mündliche Diplomprüfung

Juni 1979 bis
Februar 1980 : Diplomarbeit am anorganisch-chemischen
Institut der Universität Heidelberg bei
Herrn Prof. Dr. K. Seppelt

ab Februar 1980 : Doktorarbeit in der gleichen Arbeitsgruppe,
ab August 1980 an der FU Berlin

